Über die Schmelzwärme und die Bildungswärme von Metallverbindungen

und über

das Zustandsdiagramm der Hg-Tl-Legierungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Gideon D. Roos
aus Stellenbosch (Südafrika).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Göttingen 1916.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.
1916.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Diese Abhandlung erscheint gleichzeitig im Jahrgang 1916 der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meinem Vater!

Dem Andenken meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0036

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel I.

Seite

A. Über die Schmelzwärme von Metallverbindungen 7
Die Schmelzwärme der Metallverbindungen 14
B. Kalorimetrische Bestimmungen 18
Die Schmelzwärme 21
C. Über die Beziehung der Schmelzwärmen der Metallverbindungen zu denen ihrer Komponenten 25
D. Über die Bildungswärme von Metallverbindungen 28
Beziehung zwischen der Bildungswärme und der Schmelzwärme . 33
Zusammenfassung 35

Kapitel II.

Über das Zustandsdiagramm der Quecksilber-Thallium-Legierungen . . . 35
Gründe für die Formel Hg_5Tl_2 45
Das Zustandsdiagramm 47

Kapitel I.

A.

Über die Schmelzwärme von Metallverbindungen.

Die kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme ist bekanntlich sehr zeitraubend, weil man, um den Wert der Schmelzwärme zu ermitteln, mindestens zwei mittlere spezifische Wärmen des Stoffes kennen muß. Bei der Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme der kristallisierten Stoffe kommt noch die Schwierigkeit hinzu, daß, wenn die betreffenden Präparate nicht sehr rein sind, die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes, abnorm große Werte annimmt, in denen ein Teil der Schmelzwärme enthalten ist.

Um einen möglichst weiten Überblick über die Schmelzwärme der Metallverbindungen zu erhalten, kam es mir nicht darauf an, dieselbe besonders genau zu bestimmen, sondern von einer möglichst großen Anzahl der Verbindungen die Werte der Schmelzwärmen bis auf etwa 3 % kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich die von G. Tammann[1] zuerst vorgeschlagene Methode: aus den Abkühlungskurven zweier Stoffe mit unbekannter und bekannter Schmelzwärme die Zeitdauer der Kristallisation zu ermitteln.

Die Fig. 1 stellt die Abkühlungskurve eines Stoffes dar. G. Tammann[2] hat ausführlich begründet, weshalb das Kurvenstück *bc*, welches der Kristallisation bei konstanter Temperatur entspricht, nicht horizontal verläuft, sondern bis *c* allmählich und dann schneller

[1] *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **43** (1905), 215; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.
[2] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 218; **47** (1905), 290.

abfällt, und insbesondere, wie man durch eine einfache Konstruktion die Zeitdauer der Kristallisation des Stoffes aus der Abkühlungskurve ableiten kann, indem man durch *b* eine Parallele zur *Z*-Achse legt, und die Kurve *fe* nach oben verlängert; *bg* stellt dann die Zeitdauer der Kristallisation dar.

Wenn die Kristallisation immer bei derselben Temperatur und unter denselben Abkühlungsbedingungen vor sich geht, dann ist ihre Zeitdauer proportional der abfließenden Wärmemenge. Hiervon

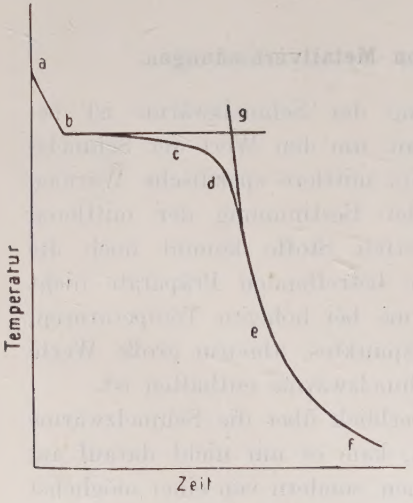

Fig. 1.

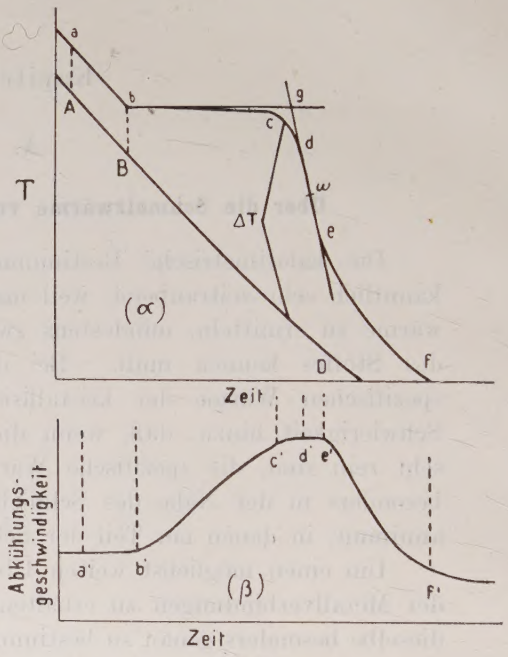

Fig. 2.

macht man bekanntlich Gebrauch zur Bestimmung der Mengen des Eutektikums, die bei derselben eutektischen Temperatur kristallisieren. Wenn aber die Temperaturen, bei denen die Kristallisation vor sich geht, verschieden sind, so darf man diese Regel nicht mehr anwenden, sondern hat nach einem Zusammenhange zwischen den kristallisierenden Massen, ihren Schmelzwärmen und den Abkühlungsgeschwindigkeiten nach Beendigung der Kristallisation zu suchen. Da der ganze Abkühlungsvorgang, sowohl vor als nach der Kristallisation, und insbesondere während der Kristallisation, ein sehr komplizierter ist, so bleibt nur die eine Möglichkeit übrig, den Zusammenhang zwischen diesen drei Größen empirisch zu ermitteln.

Einen Versuch in dieser Richtung haben O. Ruff und W. Plato[1] unternommen. Die Abkühlung ging vor und nach der Kristallisation mit konstanter Geschwindigkeit vor sich, und bei verschiedenen Versuchen wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit so reguliert, daß sie proportional dem Quotienten aus der Schmelzwärme und der spezifischen Wärme des kristallisierten Stoffes war.[2] Zu diesem Zwecke wurde die Abkühlung in einem elektrischen Drahtofen mit regulierbarem Widerstand vorgenommen, und die Temperatur der Schmelze und des sie umgebenden Luftraumes mit zwei Thermoelementen gemessen. Für diese besonderen Abkühlungsbedingungen fand Plato, daß die Schmelzwärme der im Ofen vorhandenen Masse proportional ist dem Quotienten aus der Abkühlungsgeschwindigkeit unmittelbar nach der Kristallisation, bevor die schließliche konstante Abkühlungsgeschwindigkeit wieder erreicht war, dividiert durch die Abkühlungsgeschwindigkeit vor der Kristallisation.

Diese Beziehung wurde von Plato für seine Abkühlungsbedingungen für verschiedene Mengen desselben Stoffes und gleiche Mengen verschiedener Stoffe als zutreffend gefunden.

Bei anderen Abkühlungsbedingungen braucht natürlich diese Beziehung nicht mehr zu bestehen. Für andere Abkühlungsbedingungen ist eine Beziehung zwischen der bei der Kristallisation freiwerdenden Schmelzwärme und der Abkühlungsgeschwindigkeit empirisch zu ermitteln.

Fig. 2 (Teil α) gibt die von mir gefundene Abkühlungskurve $a\ b\ c\ d\ e\ f$ wieder. Die Abkühlung des Tiegels mit geschmolzenem Stoff vollzog sich in einem, während der Abkühlung allseitig geschlossenen Ofen. Der Abfall der Ofentemperatur wird durch die Kurve $A\ B\ D$ dargestellt, die zur Z-Achse konvex gekrümmt ist. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wird durch den Teil β der Fig. 2 wiedergegeben. Zu Beginn der Kristallisation ist dieselbe fast konstant und wächst nach Eintritt der Kristallisation, weil die Temperaturdifferenz zwischen Tiegelinhalt und Ofenwand beständig zunimmt; dann erreicht die Abkühlungsgeschwindigkeit bei d' ein Maximum und ändert sich bis e' nur wenig, da die Abkühlung zwischen d' und e' wegen des zwischen d und e auftretenden Wendepunktes w fast geradlinig verläuft. Diese konstante Abkühlungsgeschwindigkeit, die im folgenden mit V bezeichnet wird, kann in jedem Falle graphisch

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2, 2357.

[2] W. Plato, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 721; **58** (1908), 350.

ermittelt werden, und wir können für die bei der Kristallisation der Masse m freiwerdende Schmelzwärme mR die Gleichung $mR = C \cdot \Delta Z \cdot f(V)$ ansetzen, wo C ein Proportionalitätsfaktor, ΔZ die Zeitdauer der Kristallisation und $f(V)$ eine noch zu bestimmende Funktion der Abkühlungsgeschwindigkeit bedeuten. Für zwei Abkühlungskurven zweier verschiedener Stoffe A und B können wir die beiden entsprechenden Gleichungen durch einander dividieren und infolgedessen schreiben:

$$R_A = R_B \frac{\Delta Z_A \cdot m_B}{\Delta Z_B \cdot m_A} \left(\frac{f(V_A)}{f(V_B)} \right). \tag{1}$$

Die Funktion $\frac{f(V_A)}{f(V_B)}$ kann natürlich nur empirisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden in die Gleichung (1) für je zwei Metalle von bekannter Schmelzwärme die Werte R, m und ΔZ eingeführt, die Funktion $\frac{f(V_A)}{f(V_B)}$ berechnet und mit dem Quotienten $\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$ verglichen, dessen Bestimmungsstücke den Abkühlungskurven zu entnehmen sind.

In Tabelle 2 ist die Schmelzwärme des Cadmiums aus den bekannten Schmelzwärmen (Tabelle 1) des Zn, Pb, Bi und Sn für verschiedene Exponenten n des Quotienten $\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$ nach der Formel (1) berechnet. Es stellte sich hierbei heraus, daß für die zu bestimmende Funktion eine Gleichung von der Form

$$\frac{f(V_A)}{f(V_B)} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^n \tag{2}$$

gilt, und zwar ist n von 2 nicht erheblich verschieden. Zur genaueren Ermittlung von n wurde in folgender Weise verfahren. In die Gleichung (1) wurden die Bestimmungsstücke der Abkühlungskurve des Cd und die eines der vier Metalle Zn, Pb, Bi, Sn nebst ihrer bekannten Schmelzwärme (Tabelle 1) eingeführt und für die Werte $n = 2.0$, $n = 2.1$, $n = 2.2$ und $n = 2.3$ die Schmelzwärme des Cd berechnet. Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß sich die kleinsten Unterschiede der Schmelzwärme des Cd, berechnet aus denen des Zn, Pb, Bi und Sn und den Abkühlungskurven dieser Metalle und des Cd, für den Wert $n = 2.2$ ergeben. Die mittlere Abweichung der einzelnen Bestimmungen ist für diesen n-Wert kleiner als für alle anderen n-Werte.

In Tabelle 3 sind die Schmelzwärmen des Cd, Pb und Bi aus denen des Zn, Pb, Cd, Bi, Sn mit Hilfe der Abkühlungskurven je

zweier Metalle und den Formeln (1) und (2) berechnet. Man sieht, daß auch hier für $n = 2.2$ die berechneten Schmelzwärmen sich voneinander weniger unterscheiden, als die mit Hilfe von $n = 2.0$ berechneten. Eine genauere Ermittelung von n schien mir bei Berücksichtigung insbesondere der Fehler der Bestimmung von $\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$ nicht angezeigt.

Es gilt daher für die untersuchten Stoffe die Formel:

$$R_A = R_B \frac{\Delta Z_A \cdot m_B}{\Delta Z_B \cdot m_A} \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{2 \cdot 2}. \qquad (3)$$

Ob dieselbe für die beschriebenen Abkühlungsbedingungen von der Natur des kristallisierenden Stoffes unabhängig ist, mag dahingestellt bleiben. Es wäre möglich, daß sie für Stoffe wie Salze, deren Wärmeleitvermögen sehr viel kleiner ist als das der Metalle und Metallverbindungen, nicht mehr anwendbar ist. Ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Schmelzwärme der Metalle und Metallverbindungen scheint dadurch gerechtfertigt, daß die mit ihrer Hilfe bestimmten Schmelzwärmen von Al, Mg, $CuAl_2$ und $MgZn_2$ mit den von mir für diese Metalle und Metallverbindungen kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärmen übereinstimmen.

Tabelle 1.

	Schmelzpunkt	ΔZ Zeitdauer d. Kristall. in Sek.	ΔZ Mittelwert	V Abkühlg.-geschw. in Grad pro 10 Sek.	V Mittelwert	m Masse in g	R Schmelzwärme in Cal. pro g	Beobachter
Sn	232°	713	712	2.13	2.10	36.41	14.25	Person
							14.65	Spring
		711		2.06			13.6	Mazzotto
							14.05	Robertson
Bi	269°	806	808	2.17	2.15	49.00	12.4	Mazzotto
		810		2.12			12.64	Person
Cd	322°	534	533	2.58	2.56	43.20	13.7	Person
		532		2.54				
Pb	327°	370	371	2.44	2.41	56.70	5.32	Spring
							5.37	Person
		372		2.39			5.37	Mazzotto
							6.45	Robertson
Zn	419°	520	520	3.26	3.29	35.50	28.0	Mazzotto
		520		3.28				
		519		3.33			28.1	Robertson
Al	657°	415	423	3.77	3.74	13.50	80	Pionchon
		430		3.73				
		425		3.72				
Mg	650°	190	190	4.20	4.20	8.963		

Mit Hilfe der Formel (3) und der Bestimmungsstücke der Abkühlungskurven von Mg und Al (Tabelle 1), wurden deren Schmelzwärmen berechnet auf Grund der bekannten Schmelzwärmen von Zn, Cd und Sn und im Mittel 70.0 ± 0.35 bzw. 80.3 ± 0.5 Cal gefunden. Der Wert 80.3 Cal für Al stimmt mit dem von PIONCHON zu 80 Cal gefundenen gut überein. Für Mg liegen zurzeit noch keine Angaben vor, mit denen mein Resultat verglichen werden könnte.

Tabelle 2.

Schmelzwärme des Cd in Cal pro g.

Vergleichsmetall	$n = 2.0$	$n = 2.1$	$n = 2.2$	$n = 2.3$
Zn	14.3	13.97	13.62	13.3
Pb	13.6	13.63	13.71	13.8
Bi	13.2	13.50	13.73	14.0
Sn	13.3	13.58	13.82	14.1
Mittelwerte	13.6 ± 0.35	13.67 ± 0.15	13.72 ± 0.06	13.8 ± 0.25

Tabelle 3.

Schmelzwärme in Cal pro g.

Vergleichsmetall	Cd		Pb		Bi	
	$n = 2.0$	$n = 2.2$	$n = 2.0$	$n = 2.2$	$n = 2.0$	$n = 2.2$
Zn	14.3	13.6	6.74	6.33	13.82	12.40
Pb	13.6	13.7	—	—	12.77	12.49
Cd	—	—	6.44	6.36	12.91	12.47
Bi	13.2	13.7	6.23	6.38	—	—
Sn	13.3	13.8	6.26	6.43	12.55	12.61
Mittelwerte	13.6 ± 0.35	13.7 ± 0.06	6.42 ± 0.17	6.37 ± 0.03	13.0 ± 0.40	12.5 ± 0.06

Versuchsanordnung. Um der abkühlenden Metallmasse dieselbe strahlende Oberfläche zu geben, wurden immer 5 ccm Metall bzw. Metallverbindung in schwer schmelzbaren Glasröhren von möglichst gleichen Wandstärken und Durchmessern geschmolzen und unter genau denselben Bedingungen abgekühlt.

Das Glasrohr *a* (Fig. 3) stand in einem Nickelgefäß *b* mit geschmolzenem und gut ausgeglühtem Magnesiumoxyd.[1] Das Nickel-

[1] Der vielfach benutzte Sand konnte hier nicht verwendet werden, da er bei 552° einen Umwandlungspunkt (*Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 161) besitzt; die Umwandlungswärme ist so beträchtlich, daß sie einen merklichen Haltepunkt auf den Abkühlungskurven von Al, Mg usw. verursachte. Ich habe infolgedessen MgO benutzt, bei dem keine Störungen bemerkbar waren.

An Stelle des gebräuchlichen Eisengefäßes benutzte ich ein Nickelgefäß, um auf meinen Abkühlungskurven nicht durch die Umwandlung des Eisens gestört zu werden. Die Umwandlungswärme des Nickels bei 352° (M. WERNER, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 313) ist so gering, daß sie bei einer Masse des Gefäßes von 400 g keine merkliche Verzögerung auf der Abkühlungskurve verursachte.

gefäß, getragen von einem starken Eisendraht, ruhte auf einem Eisenzylinder *c*, der mit 3 mm dicker Asbestpappe umgeben war. Dieser Zylinder befand sich in einem zweiten *d*, der mit 4 mm dicker Asbestpappe fest umschlagen war. Die beiden Zylinder ruhten auf zwei dicken kreisförmigen Scheiben aus Asbestpappe, in deren Mitte ein Loch das Einführen eines Dreibrenners gestattete. Oben wurde der äußere Zylinder ebenfalls mit zwei Asbestscheiben zugedeckt.

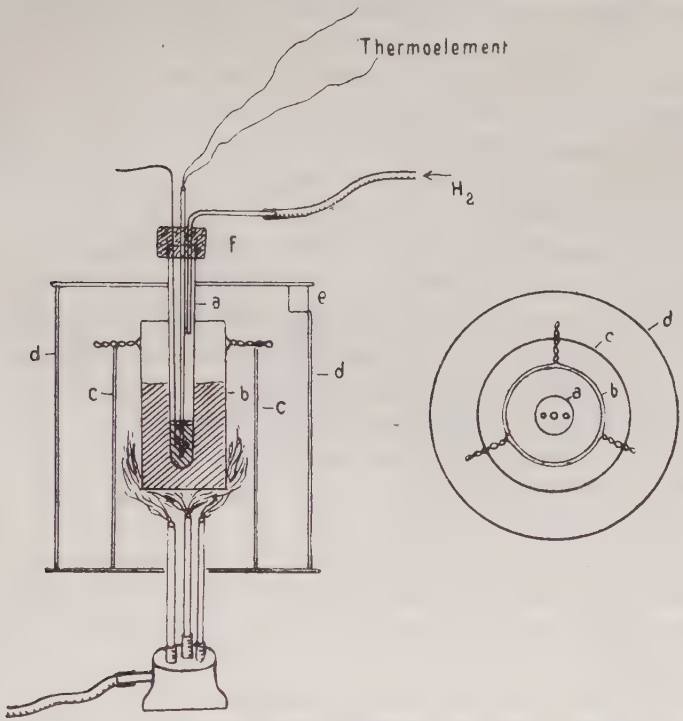

Fig. 3.

Das Glasrohr paßte gerade in das Loch in der Mitte derselben. An dem oberen Rande des äußeren Zylinders gestattete ein Loch *e* das Entweichen der Verbrennungsgase. Dieses Loch sowie das untere wurden nach dem Erhitzen mittels Asbestpappe dicht zugedeckt, so daß die Abkühlung möglichst langsam und gleichmäßig stattfand. Das Glasrohr trug eine Messingkappe *f* mit drei Löchern: für das Thermoelement, den Rührer und das Wasserstoffzuleitungsröhrchen.

Temperaturbestimmung. Zum Messen der Temperaturen diente ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, dessen elektromoto-

rische Kraft mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer von Siemens & Halske abgelesen wurde. Das Meßinstrument wurde durch Bestimmung des Siedepunktes des Wassers (100°) und der Schmelzpunkte des reinen Sn (232°), Zn (419°) und Sb (630.5°) geeicht.

Die Klemmen, welche die thermoelektrisch wirksamen Drähte mit den kupfernen Stromzuführungen zum Galvanometer verbinden, befanden sich in Glasröhrchen, die in ein Wasserbad tauchten, dessen Temperatur bestimmt wurde.

Beim Abkühlen der Schmelze wurde die Temperatur alle 20 Sekunden abgelesen, während der Kristallisation jede halbe Minute, und unmittelbar nach der Kristallisation alle 10 Sekunden, da die Temperaturabnahme in letzterem Gebiete verhältnismäßig groß und sehr wichtig für das Berechnen der Resultate ist.

Das Schutzröhrchen für das Thermoelement war aus schwer schmelzbarem Glase. Während des Schmelzens und des Abkühlens wurde ein gleichmäßiger Wasserstoffstrom durch das Schmelzrohr geführt. Die Metalle wurden auf 0.01 g genau abgewogen. Als Rührer dienten korkzieherförmig gebogene Eisendrähte, Glasstäbchen oder Kohlestäbchen, je nach der Art der Schmelze. Zum Erhitzen wurde bis 750° ein Dreibrenner benutzt; für höhere Temperaturen bis 980° ein 37 cm hoher Brenner (mit kugelförmiger Erweiterung) der Central-Werkstatt, Dessau.

Damit schon vor dem Kristallisieren die Temperatur im ganzen Apparat gleichzeitig abnimmt mit einem Gefälle von innen nach außen, wurde die Schmelze stets um etwa 120° über den Schmelzpunkt erhitzt.

Das beschriebene Verfahren hat folgende Vorzüge: 1. Die Bestimmungen sind verhältnismäßig schnell ausführbar; 2. kann man die Schmelze gut durch Rühren mischen, was bei den Metallverbindungen von großer Bedeutung ist und 3. wird durch den Wasserstoffstrom die Oxydation der Metalle vermieden.

Die Schmelzwärme der Metallverbindungen.

In genau derselben Weise wie bei den Metallen wurden Abkühlungskurven der Metallverbindungen bestimmt und mit Hilfe von Formel (3) die Schmelzwärmen der Metallverbindungen berechnet.

Untersucht wurden die Metallverbindungen: $MgZn_2$, Mg_4Al_3, $CuAl_2$, Cu_2Cd_3, $CaZn_{10}$, $CaZn_4$, $NaHg_2$, $NaCd_5$, $NaCd_2$, Na_2Pb_5,

NaPb, Na_2Pb, Bi_5Tl_3 und MgCd, und die Mischkristalle $PbTl_2$, $BiTl_{68}$ und $BiTl_8$.

Die Darstellung der Metallverbindungen. Als Ausgangsmaterial für die Verbindungen wurden die reinen Metalle von Kahlbaum verwandt. Über die Reinheit der Metalle und der daraus zu gewinnenden Verbindungen hat Schimpff[1] genaue Angaben gemacht. Um das Mischen beim Schmelzen zu erleichtern, wurde das spezifisch leichtere Metall meistens zuerst in das Glasrohr eingeführt und darauf das spezifisch schwerere.

Da Mg sich mit einigen Metallen nur schwierig vermischen läßt, weil es beim Rühren manchmal Kügelchen bildet, die sich nicht vereinigen[2], wurde es zur Erzielung einer möglichst kleinen Oberfläche auf der Drehbank in einem Stück gedreht, so daß es das Innere des Glasrohres ziemlich vollständig ausfüllte. Wegen seines geringen spezifischen Gewichts wurde Mg immer zuerst in das Rohr eingeführt und mit Hilfe des Rührers auf dem Boden des Rohres gehalten, bis sein Schmelzpunkt erreicht war. Da Mg außerdem die unangenehme Eigenschaft besitzt, das Glasrohr anzugreifen, sprangen die Röhren regelmäßig beim Abkühlen (aber immer erst, nachdem die Verbindung völlig kristallisiert war), so daß zur Bestimmung jeder einzelnen Abkühlungskurve die Komponenten der Verbindung von neuem eingewogen werden mußten. Dies war auch bei den Ca-Verbindungen der Fall; bei den meisten anderen aber nicht.

Um das Auflösen von Cu zu erleichtern, wurde dieses in Form frisch gefeilter Späne angewandt. Das Ca wurde, unter stetigem Benetzen mit Benzol, in Streifen von etwa 3 mm Dicke gesägt, die Oberfläche blank gefeilt und sofort in ein tariertes Gefäß mit Benzol eingeführt. Die Zinkschmelze wurde auf etwa 750° erhitzt und erst dann wurden die Ca-Streifen in die Schmelze geworfen. Von $CaZn_{10}$ und $CaZn_4$ wurden schöne Reguli erhalten, und der Abbrand war nur sehr gering. Von $CaZn_3$ dagegen ist es mir nicht gelungen, einen homogenen Regulus zu erhalten. Dasselbe gilt auch für $CuMg_2$, Mg_3Bi und $CaSn_3$. Meine diesbezüglichen Versuche sind daher im folgenden nicht mitgeteilt.

Das Na wurde unter trockenem Äther zerschnitten und in einem tarierten Gefäß mit Vaselinöl abgewogen. In das Schmelzrohr wurde soviel Vaselinöl eingetropft, bis das Na gerade bedeckt

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **71** (1910), 258.

[2] Grube, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 119.

war. Beim langsamen Erhitzen verdampfte das Vaselinöl, und gleichzeitig wurde trockener Wasserstoff in das Rohr eingeleitet.

Von $NaCd_5$, $NaCd_2$, Na_2Pb_5 und NaPb wurden schöne Reguli erhalten; bei Na_2Pb war es schwer, eine homogene Verbindung ohne primäre Ausscheidung zu bekommen, und die Bestimmung der Schmelzwärme ist infolgedessen etwas unsicher. Bei Na_4Pb ist es mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, Homogenität zu erzielen; die Resultate waren daher so unsicher (zweifellos zu klein), daß sie nicht angegeben sind.

Tabelle 4.

	ΔZ Zeitdauer der Kristallisation in Sek.		V Abkühlungsgeschw. in Grad pro 10 Sek.		m Masse in g
$MgZn_2$ (595°)	502		4.11		24.03
Mg_3Al_8 (463°)	365		3.60		10.375
$CuAl_2$ (590°)	451		4.40		
		448		4.42	21.65
	444		4.44		
Cu_2Cd_3 (564°)	447		3.69		
		445		3.65	41.47
	443		3.61		
$CaZn_{10}$ (717°)	477		4.95		29.41
$CaZn_4$ (680°)	382		5.25		24.69
MgCd (427°)	360		1.94		
	366	362	1.96	2.00	24.30
	360		2.08		
Umwandlung	290		1.12		
	310		1.06		
MgCd (243°)	294	300	1.08	1.08	24.30
	307		1.06		
$PbTl_2$ (374°)	366		2.67		
		369		2.64	57.40
	372		2.60		
$NaHg_2$ (360°)	516		2.46		
		515		2.44	35.0
	513		2.42		
$NaCd_5$ (360°)	538		2.55		
		540		2.56	35.30
	543		2.56		
$NaCd_2$ (385°)	489		2.59		
		485		2.62	24.90
	481		2.65		
Na_2Pb_5 (319°)	494		2.30		
		493		2.32	40.50
	491		2.33		
NaPb (367°)	620		2.12		
		615		2.15	27.60
	610		2.18		
Na_2Pb (405°)	387		2.43		
	392	389	2.45	2.43	19.30
	388		2.40		

In Tabelle 4 sind die Bestimmungsstücke der Abkühlungskurven von 14 Metallverbindungen zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die untersuchte Verbindung und in Klammern ihr Schmelzpunkt angegeben. In den folgenden Spalten befinden sich die Zeitdauer der Kristallisation und deren Mittelwerte, die Abkühlungsgeschwindigkeiten mit ihren Mittelwerten und die angewandten Massen. Für MgCd sind auch der Umwandlungspunkt, die Zeitdauer der Umwandlung und die Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Umwandlung angegeben. In der Tabelle 5 sind die Schmelz-

Tabelle 5.

Schmelzwärme der Metallverbindungen in Calorien pro g.

Vergleichsmetall	$MgZn_2$	Mg_4Al_3	$CuAl_2$	Cu_2Cd_3	$CaZn_{10}$	$CaZn_1$	MgCd	MgCd Umw.-W.
Al	65.6	82.6	76.2	26.0	76.7	83.3	9.60	2.06
Zn	65.4	82.3	76.0	25.9	76.5	83.0	9.56	2.06
Cd	65.7	82.7	76.4	26.0	76.9	83.4	9.61	2.07
Sn	66.4	83.6	77.2	26.3	77.7	84.3	9.71	2.09
Mittelwert	65.8	82.8	76.45	26.05	76.95	83.5	9.62	2.07

Vergleichsmetall	$PbTl_2$	$NaHg_2$	$NaCd_5$	$NaCd_2$	Na_2Pb_5	NaPb	Na_2Pb
Al	7.64	14.7	16.9	22.7	10.9	16.8	19.9
Zn	7.60	14.6	16.8	22.6	10.8	16.8	19.9
Cd	7.64	14.7	16.9	22.8	10.9	16.9	20.0
Sn	7.72	14.9	17.0	23.0	11.0	17.0	20.2
Mittelwert	7.65	14.7	16.9	22.8	10.9	16.9	20.0

wärmen der 14 Verbindungen, berechnet mit Hilfe der Formel (3), eingetragen. In der ersten Spalte sind die Vergleichsmetalle mit bekannten Schmelzwärmen, die sich in der Tabelle 1 befinden, angegeben. Setzt man in Formel (3) diese Schmelzwärmen und die Bestimmungsstücke aus den Abkühlungskurven der Metallverbindungen ein und berechnet in dieser Weise die Schmelzwärme der Metallverbindungen, so erhält man die Werte der Tabelle 5; die Mittelwerte dieser Schmelzwärmen der Metallverbindungen sind in der letzten Horizontalkolumne angegeben.

In Tabelle 6 sind die Zeitdauer der Kristallisation, die Abkühlungsgeschwindigkeit, die Masse und die Schmelzwärme von Sn, Tl, $BiTl_{68}$, $BiTl_8$ und Bi_5Tl_3 eingetragen. Auch für diese Stoffe wurden die Abkühlungskurven unter genau denselben Bedingungen bestimmt; diese waren aber von denen der vorigen Versuche etwas

verschieden. Zur Berechnung der Schmelzwärme wurde Sn als Vergleichsmetall genommen.

Tabelle 6.

	ΔZ Zeitdauer der Kristallisation in Sekunden	V Abkühlungsgeschwindigkeit in Grad pro 10 Sekunden	m Masse in g	R Schmelzwärme in Cal pro g
Sn (232°)	750 752 754	1.82 1.80 1.78	36.41	14.2
Tl (302°)	386	2.12	51.5	7.38 7.2 (Robertson)
$BiTl_{68}$ (302°)	388	2.12	52.28	7.31
$BiTl_3$ (303.5°)	443 442 443 444	2.21 2.16 2.18 2.18	58.04	8.0
Bi_5Tl_3 (212°)	702 703 704	1.94 1.93 1.92	52.06	10.9

Bevor ich auf die Besprechung der Resultate eingehe, soll eine Beschreibung der kalorimetrischen Bestimmungen folgen, die zur Kontrolle dieser Resultate ausgeführt wurden.

B.

Kalorimetrische Bestimmungen.

Da die thermischen Bestimmungen, im Kalorimeter ausgeführt, gewöhnlich für zuverlässiger als die nach anderen Methoden erhaltenen Resultate angesehen werden, habe ich einige Bestimmungen im Kalorimeter wiederholt. Diese Bestimmungen sollen also als weitere Kontrolle über die Zuverlässigkeit der nach der Methode der Abkühlungskurven erhaltenen Schmelzwärmen dienen.

Die erste Schwierigkeit machte die Einführung des geschmolzenen Metalles in das Kalorimeter, ohne daß es dabei eine beträchtliche Wärmemenge verliert. Dazu kam eine weitere Schwierigkeit in der Wahl der Kalorimeterflüssigkeit, da Wasser meist nicht anwendbar ist, wegen seiner Wirkung auf Stoffe wie geschmolzenes Magnesium; letzteres würde selbst dabei oxydiert werden und folglich falsche Werte für die Schmelzwärme liefern.

Bei den Vorversuchen mit Petroleum, Glycerin, Paraffinöl und Gemischen dieser Flüssigkeiten stellte es sich heraus, daß ein Gemisch von hochsiedendem Petroleum (über 185°) und Paraffinöl eventuell anwendbar sein würde, da hierbei, beim Einsenken des

heißen Körpers, keine Zersetzung und fast keine Verdampfung der Flüssigkeit stattfand. Der Nachteil lag aber darin, daß die Abkühlung des eingeworfenen Metalles und der Temperaturausgleich im Kalorimeter sehr langsam vor sich gingen, offenbar hauptsächlich wegen der Dickflüssigkeit dieser Stoffe.

Um endlich doch die vorzügliche Kalorimeterflüssigkeit, das Wasser, anwenden zu können, habe ich versucht, die Metalle und einige Metallverbindungen in Quarzröhren vollkommen luftdicht einzuschmelzen, was erst nach Überwinden einiger Schwierigkeiten gelang.

Einschließen des Metalles. An einem Ende zugeschmolzene Quarzröhrchen (undurchsichtiges Siloxyd) von etwa 1.6 cm innerem Durchmesser, 3.5 cm Länge und 1.7—2 mm Wandstärke und dazu passende Plättchen aus demselben Material wurden von der Zirkonglas-Gesellschaft in Frankfurt a. M. bezogen. Mg und Al wurden auf der Drehbank zu einem Zylinder geformt, welcher das Innere des Quarzrohres bis etwa 0.6 cm von dem oberen Rande möglichst genau ausfüllte. Die Metallverbindungen wurden in Glasröhren von ungefähr demselben Durchmesser wie der des Quarzrohres zusammengeschmolzen und möglichst in einem Stück angewandt. Nach dem Füllen des Quarzrohres wurde das Plättchen mittels wenig Porzellankitt auf das Rohr gekittet, um eine Oxydation des Metalles beim Zuschmelzen des Rohres zu vermeiden. Mittels der Stichflamme eines Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläses wurde der Deckel und das Rohr erhitzt und mit einem dünnen Quarzfaden, der während des Erhitzens um die Berührungsstelle zwischen Rohr und Deckel geschlungen wurde, verschmolzen. Das Röhrchen wurde während dieser Operation in nasser Asbestpappe gehalten.

Das Metall oder die Metallverbindung, eingeschlossen in Quarz, konnte nunmehr auf 700° (höhere Temperaturen sind zweifellos erreichbar) erhitzt und in kaltes Wasser geworfen werden, ohne daß die Quarzumhüllung platzte. Auch mehrmalige Abschreckung vertrug die Quarzumhüllung.

Die Abkühlung im Kalorimeter vollzog sich ziemlich rasch; die maximale Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit war stets schon nach 2—$2^1/_2$ Minuten erreicht.

Versuchsanordnung. Meine Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie die von Schübel[1] ausführlich be-

[1] *Z. anorg. Chem.* 87 (1914), 84.

schriebene. Das äußere Wasserbad (Fig. 4) mit kreisförmigem Deckel und mit Vertikalrührer *R*, der Elektromotor, das Drehgestell *a a a* des Ofens *A*, das um *K K* drehbar war, waren dieselben, welche Schübel beschrieben hat.

Der elektrische Ofen war ähnlich konstruiert wie der Schübelsche, nur mit dem Unterschied, daß das Kupferrohr mittels einer Messingkappe mit drei Löchern abgeschlossen war. Durch zwei dieser Löcher wurden starke Eisendrähte eingeführt, die mittels

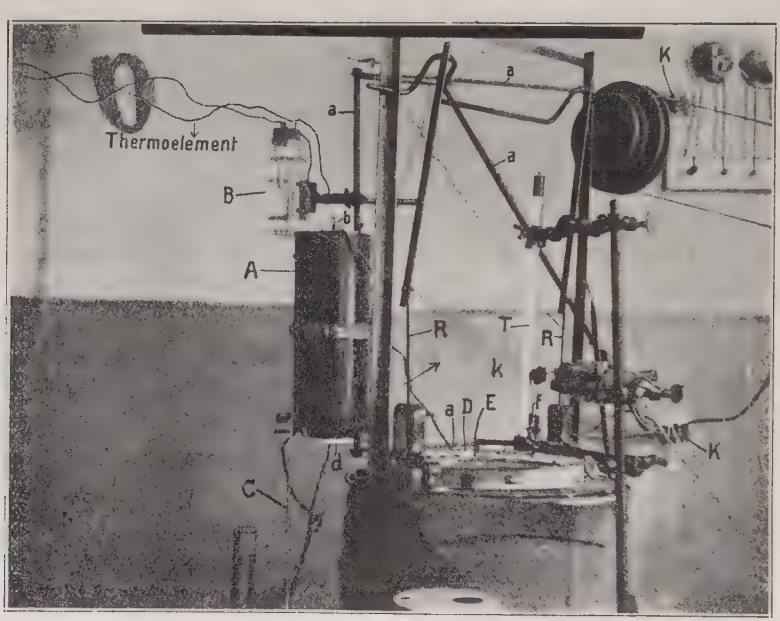

Fig. 4.

schwer schmelzbarer Glasröhrchen isoliert waren und als Aufhängevorrichtung für das Quarzgefäßchen dienten. Letzteres wurde von einem Platindrahtkörbchen gehalten, welches an einem dünnen Eisendraht (etwa 7 mm lang und 0.12 mm dick) hing, der an den unteren umgebogenen Enden der dicken Eisendrähte befestigt war. Das obere Ende des einen dicken Drahtes war bei *b* mit dem einen Pole einer 70-Volt-Batterie direkt verbunden; der zweite dicke Draht mit dem metallischen Mantel des Ofens; der zweite Pol der Batterie dagegen mit einer isolierten Feder *F*, die den Ofenmantel in dem Moment berührte, wo die Öffnung des Ofens sich senkrecht über der Deckelöffnung *E* befand, so daß der dünne Eisendraht in demselben Augenblick durchbrannte und das Quarzgefäß in das

Kalorimeter fiel. Das dritte Loch in der Messingkappe gestattete das Einführen eines Thermoelementes, dessen Klemmen, wie im Abschnitt A beschrieben, in das Wasserbad *B* tauchten.

Das Kalorimeter mit 2000 ccm Inhalt war aus Zinkblech angefertigt. Sein Wasserwert wurde mittels desselben Silberregulus wie von SCHIMPFF[1] und von SCHÜBEL bestimmt. Zwei Bestimmungen des Wasserwertes des Kalorimeters samt 2000 ccm Wasser ergaben:

2032.7 g
2031.4 „
2032.0 g

Der mittlere berechnete Wasserwert des Kalorimeters betrug 31.8 ± 0.7 g.

Ausführung des Versuches. Nachdem der Ofen *A* die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurden der Elektromotor und der elektrisch betriebene Klopfer *k* (Fig. 4) in Tätigkeit gesetzt, und die Temperatur mittels eines 12fach vergrößernden Fernrohres am Thermometer *T* alle Minuten (da die Temperatur sich kaum änderte) abgelesen. Hierauf wurden die Klemmentemperatur und die Temperatur im Ofen notiert. Der Ofen wurde mittels eines Fadens *C* herangezogen. Der umgebogene Rand *d* des Ofenverschlusses griff hinter ein Messingstück *D*, welches auf dem Deckel des Wasserbades, direkt vor dessen Öffnung *E*, angelötet war, wobei der Ofenverschluß sich öffnete. Sobald sich die Öffnung des Ofens mit der des Kalorimeters deckte, schmolz der dünne Eisendraht infolge des Kontaktes an der Feder *F*, und das Quarzgefäß mit dem geschmolzenen Metall fiel in das Kalorimeter. Der Ofen bewegte sich sofort wieder zurück zu seinem ursprünglichen Platz.

Der ganze Vorgang dauerte etwa 2—3 Sekunden. Daß der Ofen keinen Einfluß auf den Gang des Thermometers im Kalorimeter hatte, wurde durch Versuche festgestellt. Nach dem Hineinfallen des Quarzgefäßes ins Kalorimeter wurde die Temperatur 8—10 Minuten lang alle 20 Sekunden abgelesen und hieraus der Temperaturanstieg Δt graphisch[2] bestimmt.

Die Schmelzwärme.

Die Schmelzwärme wurde berechnet als Differenz zwischen der vom Kalorimeter aufgenommenen und der bei der Abkühlung von dem Quarzgefäßchen, dem Platindraht und dem Metall (vor und nach der Kristallisation) abgegebenen Wärmemenge.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **71** (1910), 264.

[2] Vgl. SCHIMPFF, *Zeitschr. phys. Chem.* **71** (1910), 263.

Die spezifischen Wärmen des Platins und der untersuchten Metalle sind bekannt. Für das Quarzgefäß wurden folgende mittleren spezifischen Wärmen gefunden:

t	714°	685°	682°	668°	666°	665°	608°
$C^t_{18°}$	0.2449	0.2434	0.2430	0.2414	0.2409	0.2410	0.2350

In diese spezifischen Wärmen würden auch eventuelle konstante Fehler unbekannter Natur (Verdampfung der Kalorimeterflüssigkeit, Abkühlung während der Einführung ins Kalorimeter ....) eingehen, deren Einfluß sich bei der Bildung der Differenz der Wärmetönungen eliminiert.

1. Aluminium.

Die Schwierigkeit der Berechnung der Schmelzwärme der Metalle nach der kalorimetrischen Methode liegt darin, daß die spezifische Wärme in der Nähe des Schmelzpunktes meistens abnorm hohe Werte annimmt, weil, falls der zu untersuchende Stoff nicht einen hohen Grad von chemischer Homogenität besitzt, leicht ein Teil der Schmelzwärme mit in die spezifische Wärme eingeht, wenn der betreffende Stoff bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt wird.

Schübel hat die spezifische Wärme des kristallisierten Al zwischen 18° und 600° bestimmt, und Bontschew zwischen 18° und 500°. Die mittlere spezifische Wärme des kristallisierten Al zwischen 18° und 657° (Schmelzpunkt des Al), extrapoliert aus den Werten von Bontschew[1] ist 0.2560, und extrapoliert aus den Werten von Schübel[2] 0.2535. Schübel[3] hat außerdem die wahre spezifische Wärme des kristallisierten Aluminiums bei 50°, 100°, 200°, 300°, 400° und 500° berechnet. Die wahre spezifische Wärme bei 657° extrapoliert sich zu 0.262.

Die spezifische Wärme des flüssigen Al kann nach der Regel von G. Tammann leicht berechnet werden. Bekanntlich trifft die Regel $\frac{R_p}{T_s} = C_p' - C_p''$[4] häufig zu. Hier bedeutet R_p die Schmelzwärme, T_s die absolute Temperatur des Schmelzpunktes, C_p' die spezifische Wärme des flüssigen und C_p'' die spezifische Wärme des kristallisierten Stoffes in der Nähe des Schmelzpunktes. Setzt man

[1] Diss. Zürich 1900/01.
[2] *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 90 u. 94.
[3] *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 100.
[4] Lehrbuch der Metallographie, S. 32.

die Werte $R_p = 80$, $T_s = 930$ und $C_p'' = 0.262$ ein, so ergibt sich C_p' zu 0.348. Man hat also von der Anzahl Calorien W_t^T, die bei der Abkühlung des flüssigen Al im Kalorimeter erhalten werden, den Wärmeinhalt $Q_t^{657°}$ des kristallisierten Al von der Kalorimetertemperatur t bis zum Schmelzpunkt und den des flüssigen Al $Q_{657°}^T$ vom Schmelzpunkt bis zur Erhitzungstemperatur T, abzuziehen. Man erhält in dieser Weise folgende Werte:

$C_{18}^{657°}$	t .	T	$Q_t^{657°} + Q_{657°}^T$	W_t^T	Schmelzwärme
0.2535	17°	687°	172.7	255.4	82.7
0.2560	17°	687°	174.3	255.4	81.1
0.2535	15.5°	686°	172.8	255.7	82.9
0.2560	15.5°	686°	174.4	255.7	81.3

Mittelwert = 82.0 g-Cal pro g.

Der Mittelwert der Schmelzwärme des Al = 82.0 g Cal pro g steht also in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus der Abkühlungskurve berechneten, 80.3 g Cal pro g, und mit dem von Pionchon[1] gefundenen, 80.0 Cal, wenn man die Unsicherheit der spezifischen Wärme des kristallisierten Al in der Nähe seines Schmelzpunktes berücksichtigt.

2. Magnesium.

Da Magnesium ein sehr kleines spezifisches Gewicht hat, wurde ein etwas größeres Quarzrohr (etwa 4—5 cm Länge) verwendet und ungefähr 9 g Metall darin eingeschmolzen. Um das Angreifen des Quarzes durch Mg möglichst zu verringern, wurde der Ofen sehr rasch angeheizt und auf konstante Temperatur eingestellt, so daß das Mg möglichst kurze Zeit in geschmolzenem Zustande auf das Quarzrohr wirken konnte. Schübel[2] hat die mittlere spezifische Wärme des kristallisierten Magnesiums zwischen 18 und 500° bestimmt. Die fast geradlinige Extrapolation aus diesen Werten ergibt für die mittlere spezifische Wärme des kristallisierten Mg bei seinem Schmelzpunkt $C_{18}^{650°} = 0.2768$.

Die wahre spezifische Wärme des Mg bei 650° extrapoliert sich zu $C_p'' = 0.298$. Setzt man diesen Wert für C_p'' und 70 Cal pro g für die Schmelzwärme, so berechnet sich die spezifische Wärme C_p' des flüssigen Mg zu 0.3738. Wir erhalten also:

$W_{16}^{675°} = 256.8$ g Cal pro g, und $Q_{16}^{650°} + Q_{650°}^{675°} = 184.8$ Cal.

[1] *Compt. rend.* **115** (1892), 162.

[2] *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 90.

Hieraus ergibt sich die Schmelzwärme des Mg zu 72.0 g Cal pro g, während aus der Abkühlungskurve sich der Wert von 70 g Cal pro g ergibt.

3. $CuAl_2$.

In derselben Weise wie bei Al und Mg ergibt sich aus den Angaben von Schübel die mittlere spezifische Wärme des $CuAl_2$ zwischen 18 und 590°, $C_{18}^{590^\circ} = 0.1605$, die wahre spezifische Wärme bei 590° $C_p'' = 0.171$, und mit dem Wert 76.4 g Cal pro g für die Schmelzwärme, berechnet sich $C_p' = 0.2595$. Wir erhalten also:

$$W_{19}^{625^\circ} = 175.3 \text{ g Cal pro g}$$
$$\underline{Q_{19}^{590^\circ} + Q_{590}^{625^\circ} = 100.6 \text{ g Cal pro g}}$$
$$\text{und R} \quad = \quad 74.7 \text{ g Cal pro g}$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus der Abkühlungskurve berechneten Werte 76.4 g Cal pro g.

4. $MgZn_2$.

Die beiden von Schübel angegebenen Werte der mittleren spezifischen Wärme des $MgZn_2$ zwischen 18 und 419° unterscheiden sich um 5.5%. Die mittlere spezifische Wärme des $MgZn_2$ zwischen 18 und 595° ist daher sehr unsicher. Nimmt man für diese den Wert $C_{18}^{595^\circ} = 0.1356$ an und für die spezifische Wärme des flüssigen $C_p' = 0.2218$, so berechnet sich:

$$W_{18}^{632^\circ} \text{ zu } 148.0 \text{ g Cal pro g}$$
$$\underline{Q_{18}^{595^\circ} + Q_{595}^{632^\circ} \text{ zu } 86.4 \text{ g Cal pro g}}$$
$$\text{und die Schmelzwärme } R \text{ zu } 61.6 \text{ g Cal pro g.}$$

Aus der Abkühlungskurve ergab sich $R = 65.8$ g Cal pro g. Wegen der Unsicherheit der spezifischen Wärme des kristallisierten $MgZn_2$ ist wahrscheinlich der letztere Wert der richtige.

Die Übereinstimmung zwischen den aus den Abkühlungskurven berechneten Schmelzwärmen des Cd, Pb, Bi und Tl mit den von anderen Autoren gefundenen, sowie die Übereinstimmung zwischen den nach der Abkühlungsmethode gefundenen Werten der Schmelzwärmen von Al, Mg und $CuAl_2$ mit den kalorimetrisch bestimmten (mittlere Abweichung etwa 2.3%), bestätigen die Richtigkeit der aus den Abkühlungskurven berechneten Schmelzwärmen.

C.

Über die Beziehung der Schmelzwärmen der Metallverbindungen zu denen ihrer Komponenten.

Tabelle 8.

	$R_{p=1}$ Schmelzwärme in g Cal pro 1 g	M Molekulargewicht	T_s Absolute Temp. des Schmelzpunktes	$\frac{MR_{p=1}}{T_s}$	$\frac{n_1 A_1 R_1}{T_{1s}} + \frac{n_2 A_2 R_2}{T_{2s}}$	D
$NaPb$	16.9	230.1	640°	6.1	4.2	1.9
Na_2Pb	20.0	253.1	678	7.5	6.4	1.1
$NaCd_2$	22.8	247.8	658	8.6	7.2	1.4
$NaHg_2$	14.7	424.2	633	9.9	6.8	3.1
$CuAl_2$	76.5	117.8	863	10.4	6.2	4.2
$MgZn_2$	65.8	155.1	868	11.8	7.2	4.6
Cu_2Cd_3	26.1	464.3	837	14.5	11.8	2.7
$CaZn_4$	83.5	301.6	953	26.4	ca. 13?	13
$NaCd_5$	16.9	585.0	633	15.7	15.0	0.7
Na_2Pb_5	10.9	1082	592	20.0	14.6	5.4
Mg_4Al_3	82.8	178.6	736	20.1	13.7	6.4
Bi_5Tl_3	10.9	1652	484.5	37.2	31.6	5.6
$CaZn_{10}$	77.0	693.8	990	54.0	ca. 29?	25
$MgCd$	9.62	136.7	700	1.9	4.4	−2.5
$MgCd$ Umw.	2.1	136.7	516	0.6	—	—

Tabelle 9.

	$R_{p=1}$ Schmelzwärme in g Cal pro 1 g	M Molekulargewicht	T_s Absolute Temp. des Schmelzpunktes	$\frac{MR_{p=1}}{T_s}$	$\frac{n_1 A_1 R_1}{T_{1s}} + \frac{n_2 A_2 R_2}{T_{2s}}$	D
$PbTl_2$	7.65	615.1	647	7.3	7.2	0.1
$BiTl_8$	8.0	1840	577	25.5	25.2	0.3
$BiTl_{68}$	7.31	14080	575	178.8	178.0	0.8

In der Tabelle 8 sind für die Metallverbindungen die molekularen Entropieänderungen $\frac{MR_{p=1}}{T_s}$ zusammengestellt. Tabelle 9 enthält dieselben Werte für diejenigen Mischkristalle, auf deren Schmelzkurve, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischmetallreihe, ein Maximum der Temperatur des Beginns der Kristallisation auftritt. Bekanntlich hat man in solchen Fällen keine Kriterien, ob man es mit einer chemischen Verbindung oder einem Mischkristall mit maximalem Schmelzpunkt zu tun hat. Auf Grund der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen kann

diese Frage ähnlich wie die analoge Frage betreffs Razemie oder Pseudorazemie[1] entschieden werden.

Die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen ist für viele Stoffe häufig von der Zusammensetzung derselben unabhängig. Die zahlreichen Abweichungen von dieser Regel werden auf Dissoziations- und Assoziationswärmen beim Schmelzen zurückgeführt.

Wenn die Mischungswärme bei der Bildung eines Mischkristalls zu vernachlässigen ist, und dasselbe für die Mischungswärme seiner Komponenten im flüssigen Zustande gilt, so sollte die molekulare Entropieänderung eines Mischkristalls die Summe der molekularen Entropieänderungen seiner Komponenten sein; das trifft in der Tat für die Mischkristalle der Tabelle 9 zu.

Berechnet man für diese die molekulare Entropieänderung, den Wert $\frac{MR_{p=1}}{T_s}$, entsprechend der einfachsten Formel, welche die Zusammensetzung des Mischkristalls wiedergibt, und berechnet man andererseits ihre molekulare Entropieänderung nach der Formel

$$\frac{n_1 A_1 R_1}{T_{1s}} + \frac{n_2 A_2 R_2}{T_{2s}},$$

als Summe der Entropieänderungen pro g-Atom, so sind die Differenzen D dieser Werte von der Größe ihrer Bestimmungsfehler. Man hat also den Mischkristall $PbTl_2$, der auf der Schmelzkurve der Mischkristalle von Pb und Tl durch ein Maximum ausgezeichnet ist, nicht als Verbindung, sondern als Mischkristall anzusprechen. Dasselbe gilt auch für die Mischkristalle von Bi und Tl, deren wunderliche Formeln: $BiTl_8$ und $BiTl_{68}$ schon darauf hinweisen, daß es sich hier nicht um Verbindungen handelt.[2] Die Regel, daß die molekulare Entropieänderung $\frac{MR_{p=1}}{T_s}$ unabhängig von der Zusammensetzung der Verbindung ist, gilt sowohl für die reinen Metalle als auch für viele Verbindungen, insbesondere für relativ niedrig schmelzende Kohlenstoffverbindungen. Für die Metallverbindungen trifft dieselbe, wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, auch nicht angenähert zu. Sie wächst mit der Zahl der Atome im Molekül. Diese Erfahrung wäre dahin zu deuten, daß beim Schmelzen Dissoziationswärme aufgenommen wird.

Vergleicht man die verschiedenen Verbindungen zweier gleichen Metalle, so findet man, daß der einfachsten Metallverbindung, deren

[1] G. Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* **87** (1914), 357.

[2] Vgl. M. Chikashigé: *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 335.

Dissoziation wahrscheinlich am geringsten ist, der kleinste Wert der molekularen Entropieänderung entspricht. So kommt der Verbindung NaPb ein kleinerer Wert zu, als den komplizierter aufgebauten Verbindungen Na_2Pb_5 und Na_2Pb. Dasselbe trifft auch bei den Ca—Zn-Verbindungen und den Na—Cd-Verbindungen zu.

Auch der umgekehrte Fall, daß beim Schmelzen eine Assoziation eintritt, scheint vorzukommen und bei der Verbindung MgCd vorzuliegen. Durch eine solche Assoziation kann die molekulare Entropieänderung kleiner werden, als sie sich aus den Entropieänderungen der Komponenten berechnet, was auffallenderweise hier stattfindet. Da, wie später gezeigt werden wird, die Verbindungswärme von MgCd recht erheblich ist, so kann die Konzentrationsabnahme der Verbindungsmoleküle bei der Kristallisation nur eine recht geringe sein, und der sich bildende Mischkristall wäre als ternärer Mischkristall der Molekülarten Mg, Cd und MgCd anzusprechen. Bei seiner Umwandlung, welche bei $T = 516^0$ eintritt, würde sich dann nicht nur das Raumgitter des Mischkristalls, sondern auch seine Zusammensetzung ändern.

Man darf also der Ansicht sein, daß die Abweichungen, welche bei den Metallverbindungen vom Gesetz der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen durchweg auftreten, in der Regel auf eine Dissoziation beim Schmelzen, und in einem Ausnahmefall, bei MgCd, auf Assoziation zurückzuführen sind. Der von diesem Vorgang befreite Wert der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen dürfte ein wenig kleiner sein, als der für NaPb gefundene Wert von **6.1**, während für Metalle der Wert 1.8—2.6 gilt.

Diese Auffassung steht mit einer später noch zu erörternden Beziehung der Schmelzwärmen zu den Bildungswärmen der Verbindungen nicht im Gegensatz; denn auch hinsichtlich dieser Regel tritt bei der Verbindung MgCd besonders deutlich eine Ausnahme hervor.

Praktisch ist also die Bestimmung der molekularen Entropieänderung von Metallverbindungen zur Molekulargewichtsbestimmung derselben nicht anwendbar, da wegen ihrer Dissoziation beim Schmelzen das Gesetz der konstanten molekularen Entropieänderung völlig verdeckt wird.

Man kann aber nach einer von G. Tammann gegebenen Formel[1], die Änderung des Dissoziationsgrades $\Delta\alpha$ beim Schmelzen be-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **87** (1914), 358.

rechnen, wenn man die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen $\frac{MR}{T_s}$ und die Dissoziationswärme W der Verbindung kennt, welche entgegengesetzt gleich ist der Bildungswärme. Es gilt nämlich:

$$\frac{MR}{T_s} \pm \frac{\Delta \alpha W}{T_s} = \text{konst.}$$

Die von der Zusammensetzung der Verbindung unabhängige Konstante ist hier gleich $\frac{MR}{T_s}$ zu setzen für eine Metallverbindung, die ohne Dissoziation schmilzt. Dieser Wert wird etwas kleiner sein, als der kleinste normalerweise vorkommende Wert von $\frac{MR}{T_s}$ für eine Metallverbindung; also etwa 6 Cal. Führt man die Rechnung aus, so erhält man $\Delta \alpha$, die Änderung der molekularen Konzentration in Bruchteilen eines Mols, beim Schmelzen eines Mols der Verbindung.

Für $CuAl_2$ und $MgZn_2$ konnten die genauen Werte ihrer Bildungswärmen bei der Temperatur des Schmelzpunktes T_s berechnet werden, da die spezifischen Wärmen der beiden Verbindungen und ihrer Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt[1] sind.

Tabelle 10.

	$\Delta \alpha$		$\Delta \alpha$
$CaZn_4$	0.35	$CuAl_2$	0.12
$CaZn_{10}$	0.24	$NaCd_5$	0.10
$MgZn_2$	0.20	Mg_4Al_3	0.06
Cu_2Cd_3	0.15	$NaCd_2$	0.055
$NaHg_2$	0.13	MgCd	−0.16

Man sieht, daß in der Regel eine Dissoziation der Metallverbindungen beim Schmelzen eintritt; bei MgCd dagegen eine Assoziation. Die Änderung des Dissoziationsgrades beim Schmelzen der Metallverbindungen ist sehr verschieden. Bei den hier untersuchten Verbindungen schwankt sie zwischen −16 und + 35 % der Menge des Kristalls, der als nicht dissoziiert angenommen ist.

D.

Über die Bildungswärme von Metallverbindungen.

C. M. Berthelot[2] hat die Bildungswärme einiger Natrium- und Kaliumamalgame bestimmt, indem er das eine Mal ein Mol

[1] *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 104.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 433.

des reinen Alkalis in Wasser auflöste, und das andere Mal ein Mol des Amalgams mit Wasser behandelte, wobei das Natrium in Lösung geht. Die Differenz der beiden Wärmetönungen dieser Reaktionen entspricht der Bildungswärme des Amalgams bei Zimmertemperatur. So fand Berthelot z. B.:

$$\begin{array}{rcl} Na + H_2O\,(viel) & \rightarrow & (NaOH,\ Aq) + H + 43.1\ kg\ Cal \\ NaHg + H_2O\,(\ „\ ) & \rightarrow & Hg + (NaOH,\ Aq) + H + 32.8\ kg\ Cal \\ \hline \text{also } Na + Hg & \rightarrow & NaHg + 10.3\ kg\ Cal \end{array}$$

d. h. die Bildungswärme von NaHg ist 10.3 kg-Cal pro Mol.

Bromwasser, unter dem sich ein Überschuß von flüssigem Brom befindet, empfiehlt sich zur Bestimmung der Lösungswärme der Metallverbindungen, weil dieser Lösungsvorgang sich schnell vollzieht, und die Bildungswärmen sowie die Lösungswärmen der meisten Metallbromide von J. Thomsen[1], Berthelot[2], Beketoff[3] und anderen in guter Übereinstimmung, mit einer mittleren Abweichung von nur 0.15 %, bestimmt sind.

Bei der Berechnung der Lösungswärmen in dem Gemenge von Brom und Bromwasser sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen.

1. Durch die Auflösung der Metallverbindung in Bromwasser wird die Löslichkeit des Broms erhöht, und Brom geht hierbei in Lösung. Da die Lösungswärme des Broms nach J. Thomsen[4] sehr klein ist, nur 1.08 kg-Cal pro Mol Brom beträgt und die Löslichkeitserhöhung des Broms infolge der Bildung von Metallbromiden bei geringen Mengen derselben nicht erheblich ist, so hat man von der Lösungswärme der Metallverbindung in Bromwasser etwa 6—11 g-Cal abzuziehen, welche 0.5—1 % der Lösungswärme betragen.

2. Bei der Lösung von den Metallverbindungen $MgZn_2$ und Mg_4Al_3 in Brom und Bromwasser bemerkt man eine Wasserstoffentwickelung und die Bildung von Bromat. Bei der Auflösung von $MgZn_2$ bilden sich 0.005 % und bei der Auflösung von Mg_4Al_3 0.1 % Bromat.

Um den Einfluß dieser Nebenreaktionen zu eliminieren, hat man die Bildungswärme der äquivalenten Menge von Wasser zur Lösungswärme der betreffenden Metallverbindung zu addieren. Diese

[1] *Thermochem. Untersuchungen* **3**; *Journ. pr. Chem.* [2] **16** (1877).

[2] *Thermochimie*, Bd. 2 (Paris 1897); *Ann. Chim. Phys.* [5] **15** (1878); [5] **4** (1875).

[3] *Bull. Acad. Pet.* **34** (1892), 291.

[4] *Thermochem. Untersuchungen* **2**, 26.

Korrektion beträgt 2—3 g-Cal. Als Beispiel der Berechnung der Bildungswärme von Metallverbindungen diene folgender Fall:

$MgZn_2$.

$Mg + Br_2 \rightarrow MgBr_2 + 121.7$ kg Cal (Beketoff)
$2\,Zn + 2\,Br_2 \rightarrow 2\,ZnBr_2 + 151.93$ kg Cal (Thomsen u. Berthelot)
$MgBr_2 + Aq \rightarrow (MgBr_2, Aq) + 43.3$ kg Cal (Beketoff)
$2\,ZnBr_2 + Aq \rightarrow (2\,ZnBr_2, Aq) + 30.06$ kg Cal (Thomsen)

Zus.: $Mg + 2\,Zn + 3\,Br_2 + Aq \rightarrow (MgBr_2, Aq) + (2\,ZnBr_2, Aq) + 347.0 \pm 0.5$ kg Cal
gef.: $MgZn_2 + 3\,Br_2 + Aq \rightarrow$ „ + „ $+ 325.15 \pm 1.9$ „ „
Wegen Auflösung von Brom . . . . . $- 3.07$ „ „
Wegen Bildung von Bromat . . . . . $+ 0.02$ „ „
also $Mg + 2\,Zn \rightarrow MgZn_2 + 24.9 \pm 2.4$ kg Cal

Die Bildungswärme von $MgZn_2$ beträgt also 24.9 ± 2.4 kg-Cal pro Mol.

Versuchsanordnung. Das Kalorimeter *A*, Fig. 5 (ein nicht versilbertes Dewargefäß — inneres Maß: 8 cm Durchmesser, 19.3 cm Höhe, äußeres Maß: 9.5 cm Durchmesser, 24 cm Höhe), stand auf einem Holzfuß *B* in einem Eichenholzkasten mit zwei großen Glasfenstern. Das hintere Glasfenster und der Holzkasten waren mit Fensterkitt gedichtet, und das vordere Glasfenster konnte mittels des Rahmens *C*, unter dem eine Gummidichtung lag, durch Flügelschrauben fest an die Holzkastenwand geschraubt werden.

Der mittels eines Elektromotors getriebene Glasrührer *R* lief in Glasführungen *G* und *G'*. Die unteren Flügel des Rührers tauchten eben noch in die Bromschicht hinein, während die oberen Flügel zu etwa $^1/_3$ in die Luft hinausragten, um die kleinen Teilchen der aufzulösenden Substanz von der Oberfläche des Wassers in die Lösung zu schaffen. Das Thermometer *T* war in eine Holzstange *M* gekittet, die durch den Klopfer *v* erschüttert wurde.

Das Einführen des zu lösenden Stoffes in das Kalorimeter geschah mittels eines Glaslöffels *S*, der im Glasrohr *Q* verschoben werden konnte, indem man durch Ziehen an der Darmsaite *D* mit der rechten Hand den Asbestpfropfen *P* entfernte und mit der linken Hand den Löffel über das Kalorimeter schob. Dieser Aufbau des Kalorimeters hat sich gut bewährt; während der Bestimmung konnte der Beobachter nicht einmal den Geruch der Bromdämpfe wahrnehmen.

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde ermittelt, indem im Kalorimeter die Bestimmung der Neutralisationswärme von reiner Salzsäure mit kohlensäurefreier Natronlauge ausgeführt wurde. Zu diesem Zweck wurde die Salzsäure, deren Gehalt durch Wägen der äquivalenten Menge von AgCl genau ermittelt war, in das Gefäß *b*

(Fig. 5) gebracht, und etwas überschüssige Natronlauge in das Kalorimeter. Diese Bestimmungen ergaben:

419.06 – 403.96	(Wasserwert der Lösung)	=	15.10	g
419.65 – 403.76	„ „	=	15.89	„
418.87 – 403.73	„ „	=	15.14	„
			15.4 ± 0.35	g

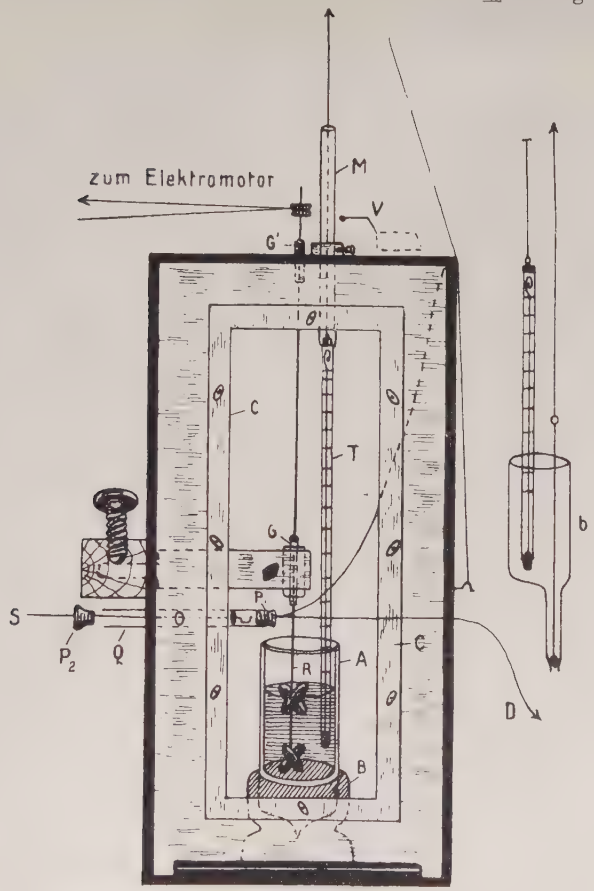

Fig. 5.

Dieser Wasserwert bezieht sich auf die Teile des Dewargefäßes, des Rührers und des Thermometers, die bei der Bestimmung der Lösungswärme der Metallverbindungen in je 400 ccm Wasser und 12 ccm Brom mit diesen Flüssigkeiten in Berührung kamen.

Wenn die Stücke der zu lösenden Metallverbindung zu groß sind, so dauert ihre vollständige Auflösung zu lange; wenn sie zu klein sind, so schwimmen sie allzu hartnäckig auf der Oberfläche der Kalorimeterflüssigkeit. Zu große Stücke wurden durch Sieben

entfernt, zu kleine durch Adhäsion auf einem Papierbogen, über welchen man das Pulver gleiten ließ. Die Auflösung war in der Regel in 3—5 Minuten beendet; bei $CuAl_2$ dauerte sie aber 7—8 Minuten, bei Mg_4Al_3 12 Minuten und bei Cu_2Cd_3 16 Minuten. Außerdem blieb im letzteren Falle ein Rückstand von 6—7 % der angewandten Substanzmenge zurück.

Tabelle 11.

	Lösungswärme der Metallverbindungen in kg Cal pro Mol	Mittelwert	Lösungswärme[1] der unverbundenen Metalle, die in 1 Mol der Verbindung enthalten sind	Bildungswärme der Metallverbindungen in kg Cal pro Mol
$MgZn_2$	320.4 320.1 325.9 322.0	322.1 ± 1.9	347.0 ± 0.5	24.9 ± 2.4
Mg_4Al_3	1120[2] 1111 1124 1112	1117 ± 5	1281 ± 1.8	164.8 ± 6.8
$CuAl_2$	424.5 422.0 423.5	423.3 ± 0.9	455.2 ± 0.8	31.9 ± 1.7
$CaZn_{10}$	895 887.5 883.3	890.3 ± 3.2	1089.4 ± 1.5	199.1 ± 4.7
$CaZn_4$	491.0 485 487.3	487.8 ± 2.2	543.4 ± 0.76	55.6 ± 3.0
Cu_2Cd_3	266 263.5 257	262.2 ± 3.4	309.9 ± 1.8	47.7 ± 5.2
MgCd	223.6 223.4	223.5 ± 0.1	241.2 ± 0.77	17.7 ± 0.9
$NaCd_2$	207.4 207.0	207.2 ± 0.2	238.0 ± 1.35	30.8 ± 1.6
$NaCd_5$	406.0 407.0	406.5 ± 0.5	467.1 ± 3.0	60.6 ± 3.5
NaHg				10.3
$NaHg_2$				17.8
$NaHg_4$				ca. 20
KHg_2				20
KHg_9				ca. 33

[3]

[1] Genauer: Bildungswärme + Lösungswärme der Bromide aus der entsprechenden Anzahl Moleküle der unverbundenen Komponenten der Verbindung im Bromwasser. (Vgl. Beispiel, S. 30.)

[2] Wegen des Schwimmens der spezifisch leichten Mg_4Al_3-Stückchen auf der Oberfläche der Kalorimeterflüssigkeit sind diese Werte ungenau.

[3] Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 433.

Die Bildungswärme der Metallverbindungen.

Untersucht wurden folgende in Brom lösliche Metallverbindungen, deren Herstellung in dem Abschnitt A beschrieben ist: $MgZn_2$, Mg_4Al_3, $CuAl_2$, $CaZn_{10}$, $CaZn_4$, Cu_2Cd_3, MgCd, $NaCd_2$ und $NaCd_5$. (S. Tab. 11.)

Da die Bildungswärme der Metallverbindungen im Mittel nur etwa 10 % der Lösungswärme beträgt, so wächst ein Fehler, der bei der Lösungswärme 0.5—1 % beträgt, bei der Bildungswärme auf etwa 13 %.

Vergleicht man die Bildungswärmen der Verbindungen gleicher Komponenten miteinander, so findet man, daß mit wachsender Anzahl der Atome in der Verbindung die Bildungswärme zunimmt. Die Bildungswärme von $NaCd_5$ z. B. ist größer als die von $NaCd_2$, und die von $CaZn_{10}$ ist größer als die von $CaZn_4$. Dasselbe findet man bei den Amalgamen.

Vergleicht man die Bindungswärmen der einzelnen Atome derselben Komponente miteinander, so findet man bei den binären Verbindungen der Metalloide keine ausgesprochene Regelmäßigkeit.

Dagegen ergibt sich, daß in den Verbindungen der Metalloide mit Metallen das erste Metalloidatom bei seiner Verbindung mit einem Metallatom eine größere Bindungswärme hat als die folgenden. Diese Regel ist ganz analog der bekannten, auf Salzhydrate sich beziehenden. Hier ist die Bindungswärme der ersten Wassermoleküle größer als die der folgenden.

Diese Regel trifft auch bei den Metallverbindungen häufig zu. Die durchschnittliche Bindungswärme von 1 Cd an Natrium beträgt in $NaCd_2$ 15.4 kg-Cal und in $NaCd_5$ 12.1 kg-Cal. Auch bei den Amalgamen des K und des Na trifft die Regel zu. Dagegen kann man bei den Zn—Ca-Verbindungen eine Ausnahme konstatieren. Im $CaZn_4$ beträgt die durchschnittliche Bindungswärme für 1 Mol Zn 13.9 kg-Cal, und in $CaZn_{10}$ für 1 Mol Zn 19.9 kg-Cal.

Beziehung zwischen der Bildungswärme und der Schmelzwärme.

Ordnet man die Metallverbindungen nach abnehmender Bildungswärme in Cal pro g, so ist ihre Reihenfolge auch die der Schmelzwärme in Cal pro g (Tabelle 12). Nur die betreffenden Werte von MgCd und $CaZn_4$ ordnen sich in diese beiden Parallelreihen nicht ein.

Dieselbe Regel gilt auch für die bisher bekannt gewordenen Bildungswärmen und Schmelzwärmen der Metallchloride, Fluoride, Bromide, Jodide und Nitrate. Dabei ist es gleichgültig, ob man diese Salze in Gruppen mit gleichem negativen Bestandteil ordnet (Tabelle 13 A), oder sie alle in eine Reihe schreibt (Tabelle 13 B).

Tabelle 12.

	Bildungswärme in g-Cal pro 1 g	Schmelzwärme in g-Cal pro 1 g
$CaZn_{10}$	290	77.0
$CuAl_2$	270	76.5
$CaZn_4$	184	83.5
$MgZn_2$	160	65.8
$MgCd$	130	9.6
Cu_2Cd_3	115	26.1
$NaCd_2$	115	22.8
$NaCd_5$	100	16.9
$NaHg_2$	42	14.7

Tabelle 13.

A.			B.			C.		
	Bildungswärme g Cal pro g	Schmelzwärme g Cal pro g		Bildungswärme g Cal pro g	Schmelzwärme g Cal pro g		A/σ (Metall) × Bildungsw. pro g Salz	A/σ × Schmelzwärme pro g Salz
$NaCl$	1670	123.5	NaF	2600	186	KCl	65500	3910
KCl	1420	86.0	KF	2030	108	$SrCl_2$	40500	× 882
$CaCl_2$	1390	54.6	$NaCl$	1670	× 123.5	$NaCl$	39600	2870
$SrCl_2$	1170	× 25.6	$LiNO_3$	1620	88.5	$CaCl_2$	35700	1420
$BaCl_2$	950	27.8	KCl	1420	86.0	$BaCl_2$	35200	1020
$PbCl_2$	296	20.9	$CaCl_2$	1390	54.6	$PbCl_2$	5480	383
$HgCl_2$	233	16.9	$NaNO_3$	1310	45.3	$TlCl$	3530	287
$TlCl$	203	16.5	KNO_3	1180	36.5	$HgCl_2$	3440	248
$AlBr_3$	457	× 10.5	$SrCl_2$	1170	× 25.6	$AlBr_3$	4590	× 106
$TlBr$	145	12.7	$BaCl_2$	950	27.8	$TlBr$	2500	222
$AgBr$	125	12.6	$AlBr_3$	457	× 10.5	$AgBr$	1290	130
$SnBr_4$	38	7.1	$PbCl_2$	298	20.9	$SnBr_4$	620	116
NaF	2600	186	$HgCl_2$	233	16.9	KF	92500	4900
KF	2030	108	$TlCl$	203	16.5	NaF	62500	4400
PbJ_2	86	11.5	$AgNO_3$	169	16.4	PbJ_2	1580	210
HgJ_2	56	9.8	$TlBr$	145	12.7	HgJ_2	810	140
$LiNO_3$	1620	88.5	$AgBr$	125	12.6	KNO_3	53500	1650
$NaNO_3$	1310	45.3	PbJ_2	86	11.5	$NaNO_3$	31100	1100
KNO_3	1180	36.5	HgJ_2	50	9.8	$LiNO_3$	21900	1040
$AgNO_3$	169	16.4	$SnBr_4$	38	7.1	$AgNO_3$	1750	168

Bezieht man die Bildungs- und Schmelzwärme auf molekulare Mengen, so tritt ein Parallelismus zwischen den beiden Reihen nicht ein.

Bezieht man aber die Bildungswärmen und die Schmelzwärmen der Metallsalze auf das Atomvolumen des in ihnen enthaltenen Metalles und ordnet sie in Gruppen nach dem negativen Bestandteil des Salzes, so ordnen sie sich wieder in zwei Reihen derselben Reihenfolge (Tabelle 13 C). Nur bei $SrCl_2$ und $AlBr_3$ findet man hier, wie bei den auf 1 g bezogenen Bildungs- und Schmelzwärmen, Ausnahmen.

Zusammenfassung.

Es wurde der Zusammenhang der Zeitdauer des Haltepunktes auf der Abkühlungskurve mit der Schmelzwärme von Metallen und ihren Verbindungen ermittelt. Mit Hilfe dieser Feststellung konnten dann die Schmelzwärmen der Metallverbindungen, sowie von Mg und Al, bestimmt werden. Zur Kontrolle wurden dieselben nochmals nach dem kalorimetrischen Verfahren bestimmt.

Außerdem wurden die Bildungswärmen einer Reihe von Metallverbindungen ermittelt. Diese Bestimmungen führten zu folgenden Resultaten.

1. Die molekulare Entropieänderung der Metallverbindungen ist von der Zusammensetzung derselben nicht unabhängig, sondern wird durch Dissoziation erheblich verändert. Die Änderung des Dissoziationsgrades beim Schmelzen konnte berechnet werden. Sie ist bei verschiedenen Metallverbindungen sehr verschieden und schwankt bei den von mir untersuchten Metallverbindungen zwischen -16 und $+35\,\%$.

2. Konnte gezeigt werden, daß die Kristalle $PbTl_2$, $BiTl_8$ und $BiTl_{68}$, auf deren Kurven des Beginns der Kristallisation ein Maximum auftritt, nicht chemische Verbindungen, sondern Mischkristalle sind.

Kapitel II.

Über das Zustandsdiagramm der Quecksilber-Thallium-Legierungen.

N. S. Kurnakow[1] hat das Zustandsdiagramm für Quecksilber—Thallium-Legierungen ausgearbeitet und eine Verbindung von der Zusammensetzung Hg_2Tl gefunden. Als ich die Schmelzwärme dieser Verbindung bestimmen wollte, fand ich auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 33.33 At.% Tl einen sehr deutlichen Knick zu Beginn der Kristallisation bei 11.8° und einen eutektischen Haltepunkt bei 0.6°. Kleine Zusätze von Tl erniedrigten die Temperatur des Beginns der Kristallisation, und Zusätze von Hg erhöhten dieselbe.

Die Temperaturen des Beginns der Kristallisation sind in Tabelle 1 zusammengestellt und im Diagramm (Fig. 1) eingetragen: die sie verbindende Kurve hat ein Maximum zwischen 28 und 29 At.% Tl. Der Formel Hg_5Tl_2 würden 28.57 At.% Tl entsprechen. Die Verbindung muß daher die Formel Hg_5Tl_2 haben und nicht die Formel Hg_2Tl, wie N. S. Kurnakow gefunden hatte.

Außerdem wurde auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 29.9, 29.1 und 28.3 At.% Tl noch ein zweiter deutlicher Halte-

[1] *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 105.

punkt gefunden. Für die Schmelze mit 27.7 At.% Tl ergab sich nur eine bei etwa 8° liegende schwache intervallartige Verzögerung der Abkühlung. Wir haben also hier den Fall, daß die Umwandlung

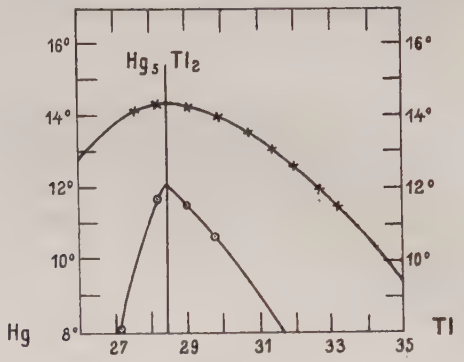

Fig. 1.

einer Verbindung bei einem Überschuß von Hg sehr langsam vor sich geht, während sie sich beim Überschuß von Tl verhältnismäßig schnell vollzieht, entsprechend der Geschwindigkeit des Wärmeflusses.

Tabelle 1.

Thallium von A. Thöl; Schutzmittel gegen Oxydation CO_2.

	Atomprozente		Temperatur	
	Tl	Hg	d. Anfangs d. Krist.	der Umwandlung
1	33.33	66.67	11.8°	—
2	35.2	64.8	9.5	—
3	32.1	67.9	12.6	—
4	31.45	68.55	13.12	—
5	30.8	69.2	13.58	—
6	29.9	70.1	14.0	10.8
7	29.1	70.9	14.18	11.7
8	28.3	71.7	14.25	11.8
9	27.7	72.3	14.10	8

Diese Beobachtungen stimmen in zwei Hauptpunkten mit denen von N. S. Kurnakow nicht überein. Die von Kurnakow angegebene Formel Hg_2Tl entspricht einer thalliumreicheren Verbindung, als ich gefunden habe. Da sich das Tl in seinen flüssigen Hg-Legierungen außerordentlich schnell oxydiert, so ist es sehr wohl möglich, daß durch eine solche Oxydation Kurnakows Schmelzen thalliumärmer gewesen sind, als er angenommen hat. Außerdem fand ich, wie erwähnt, daß die Verbindung Hg_5Tl_2 bei 11.8° einen deutlich ausgeprägten Umwandlungspunkt hat, während Kurnakow diesen Umwandlungspunkt nicht gefunden hat.

Obwohl bei den Versuchen der Tabelle 1 das Zusammenschmelzen und Abkühlen der Legierung in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen worden war, so war doch eine deutliche Oxydation der Legierung zu bemerken, die offenbar auf einen Sauerstoffgehalt der Kohlensäure zurückzuführen ist. Ich stellte daher eine zweite Versuchsreihe an, bei der das Thallium mit Quecksilber unter getrocknetem Petroleum zusammengeschmolzen wurde. Da auch hierbei eine wenn auch geringe Oxydation des Thalliums eintrat, die sich durch Bildung von geringen Mengen einer braunen Suspension in Petroleum bemerkbar machte, so stellte ich noch eine dritte Versuchsreihe an, bei der die Herstellung der Verbindung in einer sauerstoffreien Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde. Zu diesem Zwecke wurde der Marmor, der zur Darstellung der Kohlensäure diente, mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann unter Wasser stark ausgekocht.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurven dienten drei verschiedene Thermometer:

1. Zwischen $+30$ und -10^0 ein Quecksilberthermometer mit kleinem Gefäß (Länge 1.1 cm, Dicke 0.4 cm);

2. zwischen 350 und 30^0 wurde ein Platin—Platinrhodium-Thermoelement benutzt, welches durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Pb und Sn und des Siedepunktes von Wasser geeicht war;

3. für Temperaturen zwischen -10 und -60^0 wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement benutzt, welches, wie das erste Thermometer, mit einem Normalthermometer der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeicht war.

Tabelle 2.

Thallium von KAHLBAUM unter Petroleum.

	Atomprozente		Temperatur des		Haltezeit
	Tl	Hg	Beginns d. Krist.	Eutektikums	pro g in Sek.
1	41.25	58.75	ca. 14.0^0	0.62^0	12.0
2	40.5	59.5	„ 2.4	0.62	12.2
3	38.2	61.8	4.40	0.58	9.77
4	36.0	64.0	8.50	0.38	6.63
5	34.1	65.9	10.90	0.15	3.92
6	32.3	67.7	12.85	-0.15	1.63
7	31.2	68.8	13.75	-1.3	0.63
8	29.8	70.2	14.30	-2.1	0.14
9	28.4	71.6	14.45	—	—
10	27.6	72.4	14.30	—	—

Die Menge der Legierung, für die die Abkühlungskurven bestimmt wurden, betrug etwa 100 g; diese Menge bildete im Glasrohr einen Zylinder von 2 cm Durchmesser und 2—2.5 cm Höhe. Die Zeitdauer der Haltepunkte wurde auf die Menge von 1 g reduziert. Die

Abkühlung wurde möglichst langsam geleitet; zu diesem Zwecke wurde das Glasrohr mit der Legierung mit einem Luftmantel umgeben.

Um die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation für die thalliumreichen Legierungen zu bestimmen, wurde ein Schutzröhrchen aus Glas in der Legierung eingeschmolzen. Nachdem dann die Legierung auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement ins Schutzrohr eingeführt und nun weiter in einer Eis—Kochsalzmischung abgekühlt.

Tabelle 3.

Thallium von KAHLBAUM in einer sauerstoffreien und trockenen Kohlensäure-Atmosphäre.

	Atomprozente		Temperatur des Beginns der Krist.	Temperatur der eutekt. Krist.	Zeitdauer der eutekt. Krist. in Sekunden
	Tl	Hg			
1	100.0	0.00	301.5°	—	—
2	90.31	9.69	261.5	0.6°	0.45
3	81.54	18.46	222.0	0.6	0.8
4	72.24	27.76	183.5	0.6	3.2
5	62.65	37.35	138.0	0.6	6.0
6	50.68	49.32	75.5	0.62	9.4
7	40.0	60.00	0.62	0.62	12.3
8	37.90	62.10	5.00	0.62	—
9	35.00	65.0	9.90	0.40	5.2
10	33.33	66.67	11.95	0.10	—
11	32.50	67.5	12.75	−0.15	1.75
12	31.20	68.8	13.66	−1.3	0.63
13	30.10	69.9	14.14	−1.9	—
14	29.90	70.1	14.22	−2.1	0.14
15	28.90	71.1	14.40	−2.3	—
16	28.10	71.9	14.37	—	—
17	27.10	72.9	14.05	—	—
18	25.9	74.1	13.40	—	—
19	25.1	74.9	13.20	−60	0.5
20	23.0	77.0	11.5	−59.5	1.0
21	14.9	85.1	−10.0	−59	10.6
22	12.06	87.94	−28.4	−59	16.7
23	10.5	89.5	−38.4	−59	20.0
24	9.8	90.2	−45.8	−59	21.1
25	9.1	90.9	−51.0	−59	22.6
26	8.56	91.44	−59.0	−59	23.5
27	7.0	93.0	−53.0	−59	19.0
28	5.4	94.6	−47.0	−59	14.2
29	4.2	95.8	−46.5	−59	11.1
30	2.43	97.57	−43.4	−59	6.4
31	0.0	100.0	−39.5	—	—

Die Ergebnisse der Tabellen 2 und 3 und des Diagramms 2 unterstützen den Beweis, daß der Verbindung die Formel Hg_5Tl_2 zukommt; denn das Maximum der Schmelzkurve liegt nach diesen Versuchsreihen zwischen 28.4 und 28.6 At.% Tl. Die Abhängigkeit der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation von der Zusammen-

setzung der Legierungen können wir hier nicht zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung heranziehen, weil sie, wie wir später sehen werden, sowohl mit Tl, als auch mit Hg Mischkristalle bildet.

Außerdem wurde noch eine vierte Versuchsreihe angestellt und die Abkühlungskurven einiger Legierungen bestimmt, die aus reinem elektrolytisch abgeschiedenen Thallium und Quecksilber dargestellt wurden. Die Temperaturen des Beginns der Kristallisation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

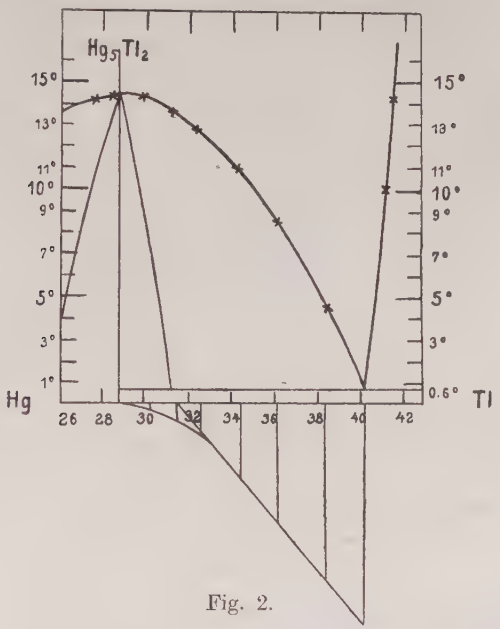

Fig. 2.

Tabelle 4.

Elektrolytisches Tl in einer trockenen und sauerstoffreien CO_2-Atmosphäre.

	Atomprozente Tl	Atomprozente Hg	Temperatur des Beginns der Krist.
1	31.70	68.30	13.40
2	29.50	70.50	14.41
3	28.56	71.44	14.53
4	27.36	72.64	14.40
5	26.25	73.75	13.95
6	24.18	75.82	12.55

Im Diagramm (Fig. 3) sind die Temperaturen des Beginns der Kristallisation für die Konzentrationen zwischen 26 und 31 At.% Tl der Legierungen, die aus den verschiedenen Thalliumarten hergestellt wurden, in größerem Maßstabe eingetragen. Die Kurve I verbindet

die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der Legierungen, die aus dem Thallium von Thöl dargestellt wurden. Die Kurven II und III verbinden die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der Legierungen, die aus dem Thallium von Kahlbaum hergestellt wurden und die unter Petroleum bzw. in einer CO_2-Atmosphäre abgekühlt wurden. Die Temperaturen sind etwas höher — 0.15—0.20° — als die entsprechenden Temperaturen der Kurve I, weil das Thallium von Thöl schon von vornherein eine Spur Blei enthielt, die den Schmelzpunkt der Verbindung erniedrigt, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Die Kurve IV verbindet die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der aus reinem elektrolytischen Thallium hergestellten Legierungen.

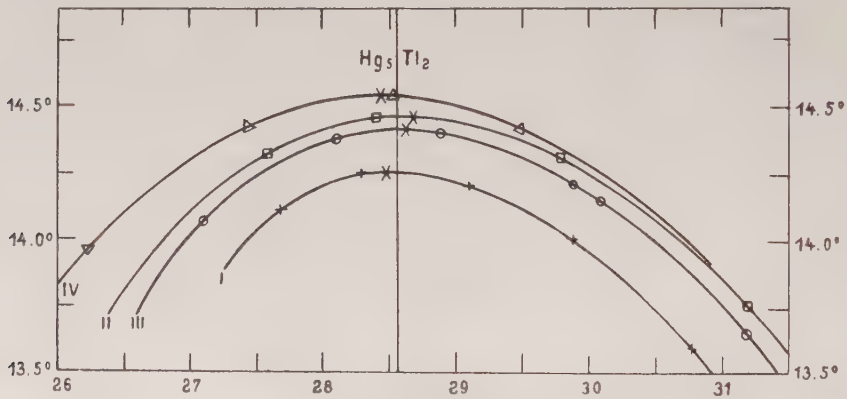

Fig. 3.

Die Maxima der Schmelzkurven sind alle mit liegenden Kreuzen bezeichnet und man sieht deutlich, daß sie alle zwischen 28.4 und 28.7 At.% Tl und zwischen 14.26 und 14.53° liegen. Der Formel Hg_5Tl_2 würden 28.57 At.% Tl entsprechen. Man darf also behaupten, daß die geringe Menge von Thallium, die bei der 1., und die noch geringere, die bei der 2., 3, und 4. Versuchsreihen durch Oxydation den Thalliumamalgamen entzogen wurde, keinen merklichen Einfluß auf die Feststellung der Zusammensetzung der Verbindung gehabt haben.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei den Versuchen der Tabellen 2, 3 und 4, die mit Thallium von Kahlbaum und mit elektrolytischem Thallium angestellt waren, eine Umwandlung in den Kristallen der Verbindung Hg_5Tl_2 nicht stattgefunden hat, während eine solche mit großer Deutlichkeit in den Legierungen hervortrat, die mit Thallium von Thöl in Hannover dargestellt

waren. Um diese Erscheinung aufzuklären, habe ich folgende Versuche angestellt.

Für elektrolytisch abgeschiedenes Thallium, das Thallium von Thöl und das Thallium von Kahlbaum, wurden unter möglichst denselben Bedingungen Abkühlungskurven wiederholt bestimmt. Hierbei ergaben sich für die Schmelz- und Umwandlungspunkte dieser Präparate folgende Werte:

Tabelle 5.

	Schmelzpunkt	Umwandlungspunkt
Elektrolytisches Tl	301.5 ± 0.0^0	233 ± 0.0^0
Tl von Kahlbaum	300.5 ± 0.2	232 ± 0.5
Tl von Thöl	303 ± 0.3	230 ± 0.2

Diese Resultate deuten darauf hin, daß eine Beimengung des Thalliums von Thöl dessen Schmelzpunkt erhöht, und daß das Thallium von Kahlbaum eine Beimengung enthält, die den Schmelzpunkt erniedrigt. Beide Beimengungen wirken offenbar erniedrigend auf den Umwandlungspunkt des Thalliums ein.

Das Thallium von Kahlbaum unterschied sich von dem elektrolytischen und von dem von Thöl dadurch, daß sich ein geringer gelber Beschlag an der mit dem Metall in Berührung gewesenen Glaswand bildete.

Die Analyse der verschiedenen Thalliumarten ergab eine sehr geringe Spur Blei in dem Thallium von Thöl[1], jedoch konnte auch in größeren Mengen Thallium von Kahlbaum kein Blei nachgewiesen werden. Nach Heycock und Neville[2], sowie Lewkonja[3] erhöht ein Zusatz von Blei den Schmelzpunkt des Thalliums, und aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß das Thallium von Thöl tatsächlich einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als das reine elektrolytische Thallium. Die Vermutung lag also nahe, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der Verbindung Hg_5Tl_2 bei etwa 11.5^0 durch einen Bleigehalt erhöht wird, und daß infolgedessen bei der bleifreien Verbindung die Umwandlung bei gewöhnlicher, d. h. zu schneller Abkühlung ausbleibt, während sie bei Anwesenheit geringer Mengen von Blei sehr deutlich hervortritt.

[1] Zum Nachweis von Blei in Thallium wurde das Metall in etwa 50%iger H_2SO_4, nach Zusatz von einer Spur Platinchlorid, gelöst, der Rückstand mit H_2SO_4-haltigem Wasser gewaschen, in HNO_3 gelöst, mit H_2SO_4 abgeraucht, in Ammontartrat aufgelöst, und aus saurer Lösung mit H_2S gefällt.

[2] *Chem. Centralbl.* **1** (1894), 266; *Journ. chem. soc.* **65** (1894), 35.

[3] *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 454.

Um den Einfluß von Blei auf das Eintreten der Umwandlung von Hg_5Tl_2 zu studieren, wurde aus bleifreiem Thallium von Kahlbaum und Quecksilber die Verbindung Hg_5Tl_2 mit einem Überschuß von 0.15 At.% Tl (Legierung 1) nochmals hergestellt. Von dieser Legierung wurden — nachdem 0.179 Gew.% Blei zugesetzt waren — 0.013 g zu 60 g einer bleifreien Legierung, welche einen Überschuß von etwa 0.5 At.% Tl (Legierung 2) enthielt, hinzugefügt; es waren

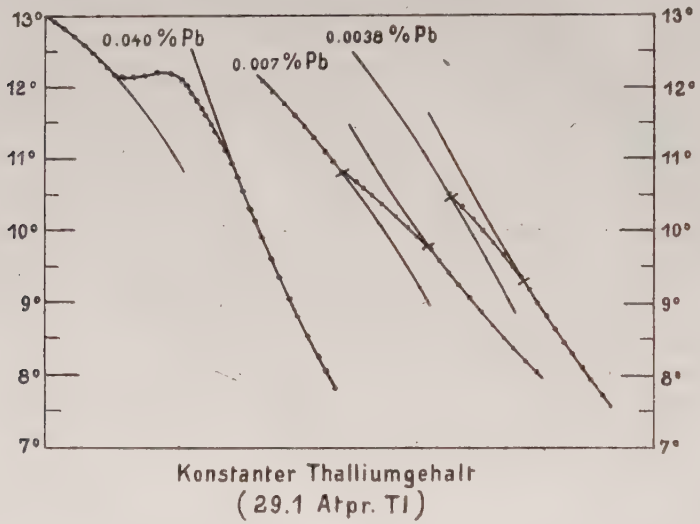

Fig. 4.

also 3.86 g Blei in 10000000 g der Verbindung Hg_5Tl_2 vorhanden. Auf der Abkühlungskurve dieser Mischung war ein zweiter Haltepunkt nicht zu bemerken. Dasselbe ergab sich für eine Legierung, die 3.8 g Blei in 1000000 g Hg_5Tl_2 enthielt. Bei 3.8 g Blei in 100000 g der Legierung war eine deutliche intervallartige Verzögerung der Abkühlung bei 10.65° zu bemerken (Kurve, Fig. 4).

Tabelle 6.

Gew.% Blei	Temperatur des Beginns der Krist.	Umwandlung: Temperatur des Beginns	Umwandlung: Temperatur des Endes	Bemerkungen
0.0038	14.47°	10.65°	9.4°	
0.007	14.40	10.87	9.9	
0.040	13.35	12.20	—	Haltepunkt
0.000	14.55	—	—	keine Umwandlung
0.043	14.42	12.29	—	Haltepunkt
0.102	14.13	12.87	—	„
0.179	13.80	13.10	—	„

In ähnlicher Weise wurden nach Zusatz von Blei zu der Legierung 1 Abkühlungskurven bestimmt, deren Temperaturen des Beginns der Kristallisation und deren Temperaturen des Beginns und Endes der Umwandlung in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Aus Tabelle 6 sieht man, daß die Temperatur des Beginns der Kristallisation mit steigendem Bleigehalt sinkt, die Umwandlungstemperatur dagegen sehr rasch steigt (vgl. Fig. 4).

Stellt man die Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von den Bleikonzentrationen graphisch dar, so schneidet die Kurve die Temperaturachse (Bleigehalt 0) bei 10.35°; d.h. die Umwandlungstemperatur der bleifreien Legierung 2 liegt bei 10.35°. Aus Fig. 6 findet man, daß ein Überschuß von 0.5 At.% Tl den Umwandlungspunkt um etwa 0.35° erniedrigt. Der Umwandlungspunkt der reinen Verbindung muß also etwa 10.70° sein.

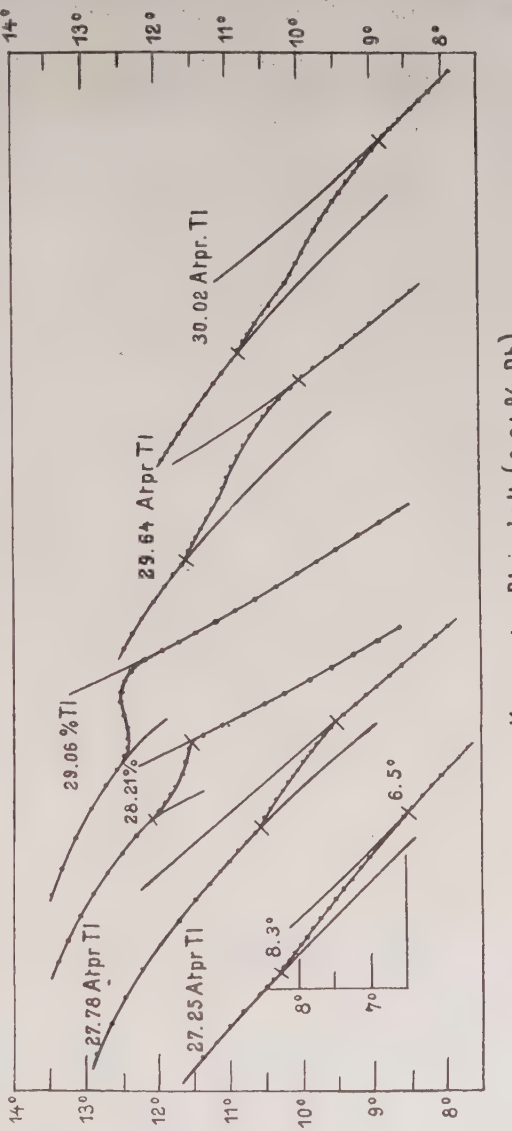

Fig. 5.

In Fig. 5 sind Stücke der Abkühlungskurven für den Bereich der Umwandlung von Hg_5Tl_2 für konstanten Bleigehalt (0.04%) und verschiedenen Thalliumgehalt wiedergegeben.

Tabelle 7.

Atomprozente Tl	Atomprozente Hg	Primäre Kristallisation Temp. d. Beg.	Primäre Kristallisation Zeitd. i. sec./g	Umwandlung-Temperatur des Beginns	Umwandlung-Temperatur des Endes	Zeitdauer in sec./g
30.55	69.45	13.90°	19.4	9.6°	—	—
30.02	69.98	14.16	20.5	10.85	8.9°	1.30
29.64	70.36	14.22	21.4	11.60	10.0	1.40
29.20	70.80	14.28	22.5	12.29	—	1.50
29.06	70.94	14.33	22.7	12.50	—	1.55
28.66	71.34	14.35	23.1	12.84	—	1.66
28.21	71.79	14.30	22.0	12.03	11.5	1.35
27.78	72.22	14.22	21.3	10.55	9.5	0.96
27.25	72.75	14.08	20.2	8.3	6.5	0.36

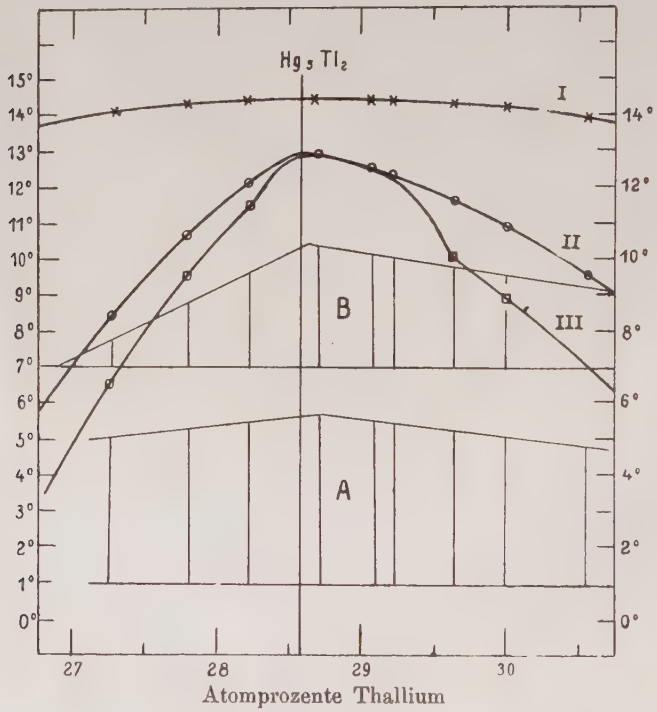

Fig. 6.

In Fig. 6 verbindet Kurve I die Temperaturen des Beginns der Kristallisation, die sich in der Tabelle 7 finden, und zeigt ein Maximum zwischen 28.5 und 28.7 At.% Tl; Kurve II verbindet die Temperaturen des Beginns der Umwandlung und Kurve III die des Endes der Umwandlung. Diese beiden Kurven berühren sich in ihren Maximalpunkten bei 28.6 At.% Tl. Zwischen etwa 28.3 und 29.3 At.% Tl verläuft die Kurve III sehr dicht an Kurve II, weil

die Umwandlung hier einen Haltepunkt hat und nicht intervallartig auftritt, wie bei den übrigen Legierungen.

Die Zeitdauer der Haltepunkte der Kristallisation sowie die der Umwandlung ist auf die Menge von 1 g reduziert und ebenfalls im Diagramm (Fig. 6) eingetragen. Erstere (A) hat ein Maximum bei 28.65 und letztere (B) ein Maximum bei 28.55 At.% Tl. Die Zeitdauer der Umwandlung von Hg_5Tl_2 nimmt bei Zusatz von Hg linear mit wachsendem Hg-Gehalt ab und verschwindet bei 26.9 At.% Tl. Bei Zusatz von Tl zu der Verbindung nimmt die Zeitdauer der Umwandlung ebenfalls linear, jedoch viel langsamer ab und würde, der Extrapolation nach zu urteilen, bei 34 At.% Tl verschwinden. Da aber mit sinkender Temperatur die Geschwindigkeit der Umwandlung bei Zusatz von Tl schnell abnimmt, so konnte ich die Umwandlung nur bis 31 At.% Tl verfolgen.

Gründe für die Formel Hg_5Tl_2.

1. Die Schmelzkurve der Hg-Tl-Legierungen hat zwischen 28.5 und 28.7 At.% Tl ein Maximum. Der Formel Hg_5Tl_2 würden 28.57 At.% Tl entsprechen.

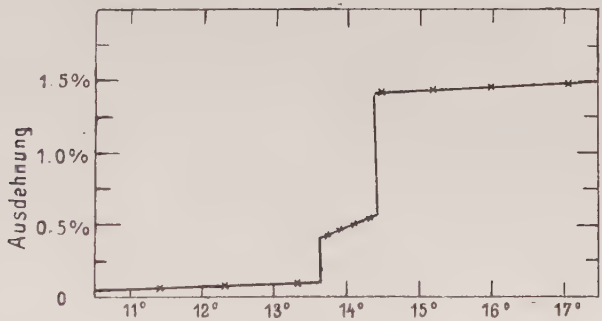

Fig. 7.

2. Die Zeitdauer der Haltepunkte der primären Kristallisation hat bei 28.65 At.% Tl ein Maximum.

3. Die Kurven des Anfangs und des Endes der Umwandlung haben ein gemeinsames Maximum bei 28.6 At.% Tl.

4. Die Zeitdauer der Umwandlung hat bei 28.55 At.% Tl ein Maximum.

Im Mittel ergibt sich aus diesen vier voneinander unabhängigen Bestimmungen die Zusammensetzung 28.60 At.% Tl.

Die Umwandlung von Hg_5Tl_2 wird nicht nur durch die diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhaltes angezeigt, sondern auch

durch eine diskontinuierliche Änderung des Volumens beim Umwandlungspunkt. In Fig. 7 ist das Molekularvolumen der Verbindung auf Grundlage eines Dilatometerversuches in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Entsprechend der Wärmeentwickelung bei 12.8° tritt bei 13.6° eine plötzliche Abnahme des Volumens um 0.32% ein.

Bekanntlich fanden einige Autoren einen Umwandlungspunkt des Zinks bei 340°[1], während andere diesen Umwandlungspunkt

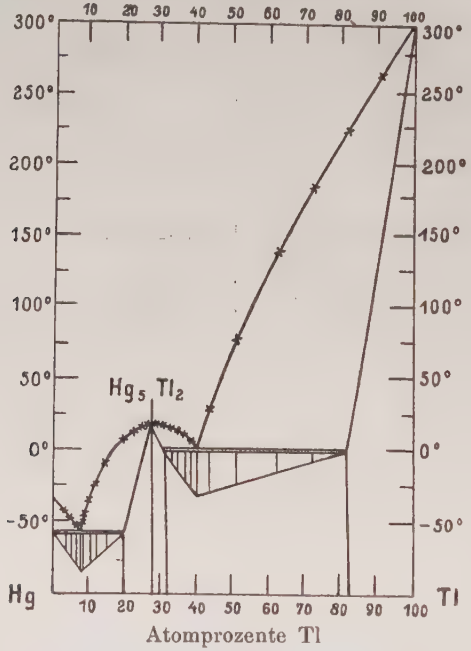

Fig. 8.

nicht beobachteten.[2] C. Benedicks fand außerdem noch einen zweiten Umwandlungspunkt bei 170°.[3] Es ist sehr wohl möglich, daß auch in diesen Fällen die Umwandlungsgeschwindigkeit durch geringe Mengen gewisser Beimengungen sehr beschleunigt wird, während die Umwandlung in Abwesenheit solcher Beimengungen ganz ausbleibt oder sich so langsam vollzieht, daß sie nicht bemerkt wird.

[1] Le Chatelier, *Compt. rend.* **111** (1890), 414, 454. — C. Benedicks, *Metall.* **7** (1910), 536.

[2] J. Meyer, *Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr.* **15** (1910), 43.

[3] C. Benedicks, l. c.

Das Zustandsdiagramm.

Fig. 8 stellt das Zustandsdiagramm der Hg-Tl-Legierungen dar. Hg und Tl bilden die Verbindung Hg_5Tl_2. Diese Verbindung vermag sowohl mit Tl als auch mit Hg Mischkristalle zu bilden. Diese Mischkristallreihe erstreckt sich, nach der geradlinigen Extrapolation aus der Haltezeit zu urteilen, von 20 bis zu 31.3 At.% Tl.

Ferner vermag kristallisiertes Tl 18 At.% Hg zu lösen, während kristallisiertes Hg selbst keine merkliche Menge von Tl aufnimmt. Dies entspricht der Regel von G. Tammann, nach der das Metall höheren Schmelzpunktes mit dem Metall tieferen Schmelzpunktes Mischkristalle bildet, die an dem letzteren verhältnismäßig reich sind, während das tiefer schmelzende Metall im kristallisierten Zustande von dem höher schmelzenden nur kleinere oder nicht merkliche Mengen aufzunehmen vermag.

Die Kurve des Beginns der Kristallisation der Tl-reichen Mischkristalle, sowie die Kurve des Beginns der Kristallisation von Hg entsprechen den Angaben von N. S. Kurnakow; dagegen stimmt nur ein Teil der Kurve des Beginns der Kristallisation von Hg_5Tl_2 mit den Angaben dieses Autors überein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß letzterer Unterschied auf die große Oxydationsfähigkeit des Thalliums in seinen Quecksilberlegierungen zurückzuführen ist.

Für seine wertvollen Ratschläge und die für diese Arbeiten aufgewandte Mühe möchte ich hiermit Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

Lebenslauf.

Ich, Gideon D. Roos, wurde am 22. April 1890 als Sohn des Gutsbesitzers G. D. Roos zu Stellenbosch in Südafrika geboren. Meine Vorbildung genoß ich in meiner Vaterstadt, wo ich nach Absolvierung des Gymnasiums das „Victoria College“ besuchte und daselbst 1909 den Grad „Bachelor of Arts“ erwarb. Im Jahre 1910 bestand ich das Lehrerexamen T_2. Von August 1910 bis April 1911 war ich Lehrer der Mathematik und Physik an der „Jongens Hogere School“ zu Cradock.

Im Wintersemester 1911/12 besuchte ich die Universität Berlin. Vom Frühling 1912 bis Frühling 1914 widmete ich mich hauptsächlich dem Studium der Chemie an der Universität Straßburg, wo ich das chemische Verbandsexamen bestand. Vom Frühling 1914 bis Herbst 1915 studierte ich physikalische Chemie an der Universität Göttingen.

Während meiner Studienzeit in Deutschland habe ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten besucht:

In Berlin: v. Bayer, O. Diels, Knoblauch, Regener, Rubens und Wehnelt.

In Straßburg: Braun, Bücking, Cohn, Mandelstam, v. Mises, Papalexi, Schur, Strauss, Thiele, H. Weber und Wedekind.

In Göttingen: Coehn, Debye, Hilbert, Riecke, Tammann, Rausch v. Traubenberg, Vogel, Wallach, Wiechert und Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu aufrichtigem und stetem Danke verpflichtet.